Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Zweiter Band

Auslaugapparate — Calciumcarbid

Mit 309 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N 24
Friedrichstraße 105 b

1928

Wien I
Mahlerstraße 4

Berichtigung.

In Band 2 und 3 dieses Werkes sind eine Anzahl Beiträge, nämlich

Benzonaphthol	Band II,	Seite 283
Benzosalin	„ II,	„ 285
Biebricher Scharlach R med.	„ II,	„ 303
Biomalz	„ II,	„ 394
Bioson	„ II,	„ 394
Biox-Sauerstoffbad	„ II,	„ 394
Biox-Zahnpasta	„ II,	„ 395
Bismolan	„ II,	„ 395
Blutan	„ II,	„ 531
Borovertin	„ II,	„ 569
Bromural	„ II,	„ 680
Byrolin	„ II,	„ 720
Cardiotonin	„ III,	„ 109
Cerolin	„ III,	„ 181
Chinaphenin	„ III,	„ 197
Chineonal	„ III,	„ 198
Chloretone	„ III,	„ 319
Choleratropfen	„ III,	„ 376
Codeonal	„ III,	„ 456
Conephrin	„ III,	„ 457
Coryfin	„ III,	„ 459
Creolin	„ III,	„ 460
Creosotal	„ III,	„ 460
Crurin	„ III,	„ 462
Cystopurin	„ III,	„ 518

mit dem Namen des Sachbearbeiters der 1. Auflage *„Zernik“* bezeichnet worden. Auf Wunsch des Herrn Dr. *F. Zernik* in Wurzburg wird hiermit richtiggestellt, daß die vorliegende Bearbeitung dieser Beiträge nicht von ihm herrührt.

B

Zusammenfassende Übersicht

der im zweiten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beitragen, solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof Dr *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof Dr *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Dr-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt

A

(Fortsetzung)

Auslaugapparate s. Extraktion.

Autogene Metallbearbeitung. Sie zerfällt in die autogene Schweißung und in das autogene Schneiden. Die Bezeichnung autogen soll zum Ausdruck bringen, daß dieses Schweißen bzw. Schneiden ohne Aufwand mechanischer Arbeit vor sich geht, was übrigens nur in beschränktem Umfange zutrifft. Bei der autogenen Schweißung wird ein Gas-Sauerstoff-Gemisch an der Spitze eines Schweißbrenners entzündet, und die entstandene Stichflamme von hoher Temperatur ruft ein örtliches Schmelzen des Metalles hervor, wobei die Schweißkanten ineinander überfließen. Je nach Bedarf wird noch Schweißdraht und Schweißpulver verwendet. Besser ist demnach die Bezeichnung Schmelzschweißung, u. zw. genauer Gasschmelzschweißung zum Unterschied von der Elektroschmelzschweißung. Beim autogenen Schneiden wird das Metall durch die Stichflamme eines Brenners auf seine Entzündungstemperatur gebracht und dann im Sauerstoffstrahl verbrannt. Besser ist hier die Bezeichnung Brennschneiden. Dem autogenen Schweißen verwandt ist die Wassergasschweißung, doch ist sie keine Schmelz-, sondern eine Preßschweißung, weil bei ihr die Zusammenfügung der Stoffteile unter Anwendung von Druck in teigigem Zustande vor sich geht

Die Wassergasschweißung Wassergas wird mit Luft in Brennern gemischt und ergibt eine Stichflamme von etwa 1800°. Abb. 1 zeigt im Schema die Anordnung einer Wassergasschweißstraße, wie sie heute zur Schweißung großerer

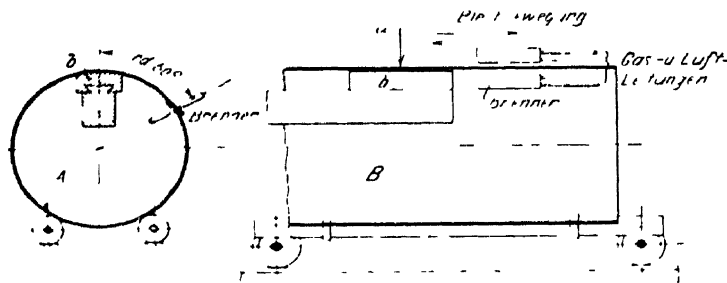



Abb 1 Wassergas-Schweißstraße

Rohre benutzt wird Die durch zwei Brenner auf 100—300 *mm* Lange erwarmte Rohrnaht wird um etwa 60° gedieht und bei *a* auf dem Amboß *b* durch Hand- oder Maschinenhammer oder durch große, mit Hilfe von Wasserdruck angepreßte Rollen geschweißt Sind die Brenner rechts vom Amboß angebracht, wie in Abb 1 bei *B*, so wird das Rohr nach dem Erhitzen auf einem Wagen nach links verschoben Das Blech wird nur teigig, und es wird im allgemeinen uberlappt geschweißt. Die Wassergasschweißung kommt heute hauptsächlich fur die Schweißung großer Rohre und Blechzylinder von 15—100 *mm*

Wandstärke in Frage und ist auf diesem Sondergebiet bisher noch allen anderen Verfahren überlegen, kommt aber für andere Anwendungsgebiete wegen der hohen Anschaffungskosten des Wassergasgenerators und der Schweißeinrichtung kaum in Betracht

Die autogene Schweißung (Gasschmelzschweißung).

Die Schweißapparatur Sie besteht in der Hauptsache aus Gasflaschen für die komprimiert gelieferten Gase mit anschraubbaren Druckreduzierventilen — bei Niederdruckacetylen aus dem Acetylenentwickler sowie aus dem Schweißbrenner mit Anschlußschläuchen Die Brennerflamme wird durch Mischen von Sauerstoff mit einem brennbaren Gas erzeugt. Praktisch kommen heute als Brenngase in Betracht: Wasserstoff, Acetylen, Benzol, Benzin, Leuchtgas, Blaugas, Methan und Äthylen. Sie werden entweder ebenso wie der Sauerstoff in Flaschen unter einem Druck von meistens 150 *Atm* angeliefert oder unter dem niedrigen Druck von einigen 100 *mm* Wassersäule der Leitung (Leuchtgas) oder dem Entwickler (Niederdruckacetylen) entnommen. Acetylen wird heute auch vielfach in Flaschen als gelöstes Acetylen (Flaschengas, Dissousgas) unter 15 *Atm.* Druck verwendet.

Bei allen Niederdruckgasen kann infolge einer Verstopfung des Schweißbrenners der Sauerstoff in die Brenngasleitung übertreten und mit dem Brenngas ein explosives Gasgemisch bilden. Deshalb wird z. B. stets zwischen Acetylenentwickler und Schweißbrenner eine Wasservorlage eingeschaltet, deren Wirkungsweise Abb. 2 veranschaulicht 2 Rohre münden mit verschiedener Tauchtiefe in ein bis zu bestimmter Höhe mit Wasser angefülltes Gefäß *F* Für gewöhnlich (linke Darstellung *I*) wird sich das Gas durch das Sperrwasser in der Pfeilrichtung zum Brenner bewegen Tritt nun, wie rechts bei *II* gezeichnet, Sauerstoff in die Wasservorlage zurück, so drückt er das Sperrwasser in beiden Tauchrohren in die Höhe und kann durch das linke Tauchrohr, wie es die Pfeile zeigen, entweichen, während das rechte Tauchrohr, das nach dem Acetylenentwickler führt, durch eine Wassersäule abgeschlossen bleibt Flammenrückschläge oder Explosionswellen nehmen denselben Weg wie der Sauerstoff, also durch den Steigetrichter ins Freie, und werden auf diese einfache Weise unschädlich gemacht

Abb 2 Schema der Wasservorlage

Die Schweißbrenner Je nach dem Druck, unter welchem die Gase dem Brenner zuströmen, unterscheidet man zunächst zwischen Mischdüsen- und Injektorbrennern Strömt das Brenngas dem Brenner unter hohem, dem Sauerstoffdruck naheliegenden Druck selbständig zu (Wasserstoff, Flaschenacetylen, Blaugas), so kommt die Mischdüse in Frage Muß der Sauerstoff aber ein Brenngas von niedrigem Druck (Apparateacetylen, Leuchtgas) ansaugen, so wird der Injektor benutzt

Den einfachen Mischdüsenbrenner, wie er als Wasserstoffbrenner auch heute noch allgemein benutzt wird, zeigt Abb 3 Hinter dem rechts sitzenden Absperr- und Regulierhahn werden die Gase noch getrennt weitergeleitet bis zu den Kanälen *a* und *b*, an deren gemeinsamer Mündung bei *c* eine Mischdüse aufgeschraubt ist Im Hohlraum links vor der Mischdüse mischen sich

die Gase und treten schließlich an der aufgeschraubten Schweißspitze aus. Zur Veränderung der Schweißflammengroße genügt neben der Regulierung der Gasdrucke an den Druckreduzierventilen der Gasflaschen eine Auswechslung der Schweißspitzen, die verschiedene Bohrungen haben.

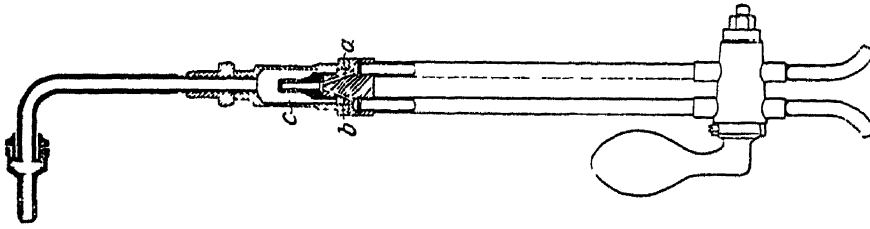



Abb 3.
Wasserstoff-Sauerstoff-Schweißbrenner (Mischdusenbrenner)

Das vordere Stück des üblichen Injektorbrenners ist in Abb. 4 wiedergegeben Der bei *o* eintretende und aus der Bohrung *n* des Injektors *G* ausströmende Sauerstoff saugt ringsum das unter niedrigem Druck (meistens nur 200—500 *mm* Wassersäule) stehende Acetylen an, reißt es in den Mischkanal *H* und mischt sich mit ihm auf dem Wege zur Austrittsoffnung der Schweißdüse. Der Sauerstoff verleiht gleichzeitig dem Gasgemisch die erforderliche Stromungsgeschwindigkeit. Die Injektoreinrichtung ist fast immer in die Schweißdüse eingebaut, welche in Abb. 4

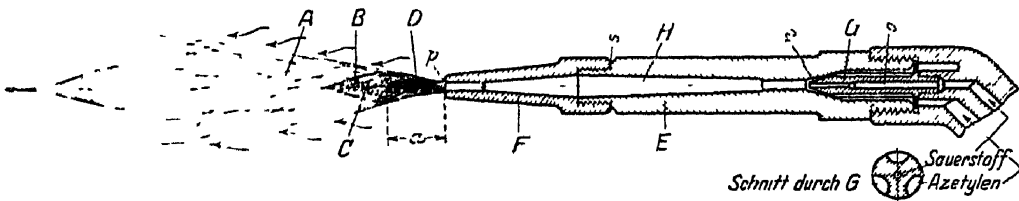
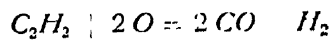



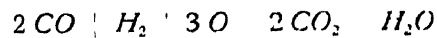
Abb 4
Vorderteil des Acetylen-Niederdruckbrenners (Injektorbrenner) und Schweißflamme

die Teile *E* und *F* umfaßt Beim Mischdusenbrenner kann man die für die Zeiteinheit erforderliche Gasmenge durch Druckveranderung des Brenngases beliebig vermindern oder vergroßern Beim Injektorbrenner geht das nicht, weil die Bohrungsbeziehungen zwischen Injektor und Mischkammer sich mit dem Wechsel der Flammengroße stark verandern Man baut die Injektorbrenner daher entweder als Einzelbrenner (ohne Auswechslungsstuck) fur geringen Blechstarkenbereich oder als Wechselbrenner (mit Auswechslung der Schweißduse) mit 6–8 Schweißdusen fur einen großen Blechstarkenbereich Letztere Bauart empfiehlt sich vor allem fur Montagearbeiten und im Reparaturschweißbetrieb bzw uberall dort, wo die Schweißung verschiedenster Materialstarken und Werkstoffe in Frage kommt

Die Schweißdusen der Brenner sind, ebenso wie die meisten sonstigen Brennerteile, meistens aus Druckmessing, die Schweißspitzen bei Niederdruckacetylen stets aus Kupfer, bei Wasserstoff und Leuchtgas stets aus Messing Bisher tragen die Schweißbrenner Nummern. Neuerdings werden nach den Vorschlagen des Normenausschusses der deutschen Industrie Stufungen in die Brennerspitze eingepragt, derart, daß z B die Angabe 4 6 bedeutet, man kann mit dem betreffenden Brenner bzw der Schweißduse Bleche von 4—6 *mm* Starke schweißen Im ubrigen beschrankt sich die Normalisierung bei Brennern auf die Anschlüsse an die Schlauche (Schlauchtullen)

Die Schweißflammen. Bei der Acetylen-Sauerstoff-Flamme entsteht zunächst an der Brennerspitze folgender Verbrennungsvorgang

$$C_2H_2 + 2O = 2CO + H_2$$

Durch Hinzuziehung des die Flamme umgebenden Luftsauerstoffs schreitet diese unvollständige Verbrennung zu einer vollständigen fort nach der Gleichung

$$2CO + H_2 + 3O = 2CO_2 + H_2O$$

Das praktische Mischungsverhältnis beträgt 0,7 – 1 Tl Acetylen auf 1 Tl. Sauerstoff, die erzielte Flammentemperatur liegt zwischen 3500 und 4000° Die Acetylen-Sauerstoff-Flamme hat ein sehr kennzeichnendes Aussehen, wie es die bereits gebrachte Abb 4 mit verdeutlicht. Bei *D* entsteht ein helleuchtender Kern von der Länge *a*. Diesem Kern lagert sich eine zweite Flammenzone *B* vor, an die der Luftsauerstoff herantritt und mit dem in *B* enthaltenen, vom Zerfall des Acetylens bei *D* herrührenden Kohlenoxyd und Wasserstoff die äußere Streuflamme *A* bildet. Die wirksamste Stelle der Flamme liegt bei *C*; sie soll gerade das Schweißgut berühren. Wird zuviel Acetylen zugeführt, so geht der stäbchenartige Kern verloren und macht einem flackernden, helleuchtenden und größeren Mantel Platz Besteht ein Überschuß an Sauerstoff, so wird der Kern kleiner und etwas violett gefärbt. Die Flamme ist demnach sehr leicht genau einzuregulieren.

Bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme geht die Verbrennung vor sich nach der Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Theoretisch müßten bei dieser Verbindung von 2 *Vol.* Wasserstoff und 1 *Vol* Sauerstoff etwa 3500° Flammentemperatur erreicht werden. Praktisch zerfällt aber das Verbrennungsprodukt, der Wasserdampf, wieder auf Kosten der Verbrennungstemperatur zum Teil in seine Bestandteile Zur Abschwächung dieses Mißstandes und zur Verminderung der sehr hohen Zündgeschwindigkeit arbeitet man mit starkem Wasserstoffüberschuß (4 *Vol* Wasserstoff auf 1 *Vol* Sauerstoff), erzielt allerdings auch nur eine Flammentemperatur von 2000° Die Flamme ist viel schwieriger einstellbar als die Acetylen-Sauerstoff-Flamme, da nur eine gelblich leuchtende Flamme, kein scharfer Innenkegel vorhanden ist

Die Leuchtgasflamme ist der Wasserstoffflamme ähnlich, nur ist sie in ihren Umrissen etwas schärfer abgegrenzt Die Flammentemperatur beträgt nur etwa 1800° Es ist daher auch nur möglich, Blechstärken bis 6 *mm* zu schweißen Außerdem enthält auch gereinigtes Leuchtgas noch Schwefelverbindungen, die auf die Güte der Schweißnaht ungünstig einwirken Die ähnliche Blaugasflamme ergibt eine Flammentemperatur von etwa 2300°, man kann mit ihr Blechstärken bis etwa 10 *mm* schweißen

Die Benzol-Sauerstoff-Flamme gleicht der Acetylenflamme und erreicht eine Temperatur von etwa 2700° Flüssiges Benzol wird aus einer Flasche durch den Druck einer Handluftpumpe dem Brenner zugeführt, in ihm unter Einwirkung einer Hilfsflamme vergast und dann in der Brennerspitze mit Sauerstoff gemischt Zur Inbetriebsetzung ist eine Anheizvorrichtung erforderlich Als Brennstoffe kommen neben Benzol auch Benzin und Petroleum in Frage kommen

Das Schweißzubehör Die Schläuche sollen aus bestem Gummi mit Hanfeinlage bestehen Die Industrienormen sehen 2,5 *mm* Mindestwandstärke und eine lichte Schlauchweite von 6 *mm* für Sauerstoff und von 9 – 11 *mm* für Brenngase vor Die Schweißstäbe haben 500 – 1000 *mm* Länge und 1 – 6 *mm* Durchmesser bei Stahl, 3 – 20 *mm* Durchmesser bei Gußeisen Für die Schweißung von Schmiedeeisen und Stahl nimmt man weiches Siemens-Martin-Flußeisen, für Gußeisen Stäbe aus Gußeisen mit hohem Kohlenstoff- und Siliciumgehalt, weil diese Bestandteile zum Teil verdampfen. Bei Kupfer hat sich für stärkere Stücke der Canzlerdraht (Kupfer mit Phosphor- und Silberzusatz) gut bewährt Ohne Schweißpulver sind autogen schweißbar: Schmiedeeisen, Stahl, Stahlguß, Blei, Nickel, Silber,

Gold und Platin. Mit Schweißpulvern schweißt man: Gußeisen, Temperguß, Sonderstähle, Kupfer, Messing, Bronze und Aluminium. Das Schweißpulver soll vor allem das an der Schweißoberfläche sich bildende Metalloxyd unschädlich machen, indem es mit diesem Oxyd eine leicht schmelzbare Schlacke bildet, und es soll außerdem noch den leichten Fluß des Metalls fördern. Als sonstiges Schweißzubehör sind Schutzbrillen und Respiratoren für den Schweißer, ferner Reinigungsnadeln für die Brenner, Schweißtische und unter Umständen Glühöfen zu erwähnen.

Abb. 5 Vorbereitungsarbeiten bei Blechschweißungen

Vorbereitungsarbeiten bei der Blechschweißung Am leichtesten schweißbar sind Bleche von 1—3 *mm* Stärke Sie werden nach Abb. 5 *B* stumpf geschweißt, am besten mit einem Abstand von $^1/_4$ der Blechdicke zwecks gründlichen Durchschweißens Bleche von weniger als 1 *mm* Stärke sind an den zu schweißenden Enden nach Abb 5 *A* abzubördeln. Bei Blechen von etwa 4—15 *mm* schrägt man die Kanten um je 45° durch Ausmeißeln oder Abhobeln ab (sog „Schweißhaltung"), u zw nur auf $^3/_4$ der Blechstärke nach Abb 5 *D*, wogegen die Ausführungsform nach Abb 5 *C* als falsch zu bezeichnen ist, weil die unteren scharfen Blechkanten überhitzt oder sogar verbrannt werden. Bei Blechstärken von 15 *mm* an aufwärts ist die Abschrägung an beiden Seiten, nach Abb 5 *E*, zu empfehlen Eine überlappte Schweißung gibt es beim autogenen Schweißen nicht, weil das Blech sich beim Erhitzen zu sehr in der Überlappung verziehen würde Beim Schweißen einer Längsnaht darf man die Bleche keinesfalls auf die ganze Länge zusammenstoßen, sie würden sich bald infolge Wärmedehnung übereinanderziehen Man muß dementsprechend die Bleche an dem dem Ausgangspunkt der Schweißung gegenüberliegenden Ende um etwa 5% der Schweißnahtlänge durch Einschieben eines Keils auseinanderklaffen lassen Längsnähte an dünnen Blechmänteln werden auch wohl in geringen Abständen geheftet.

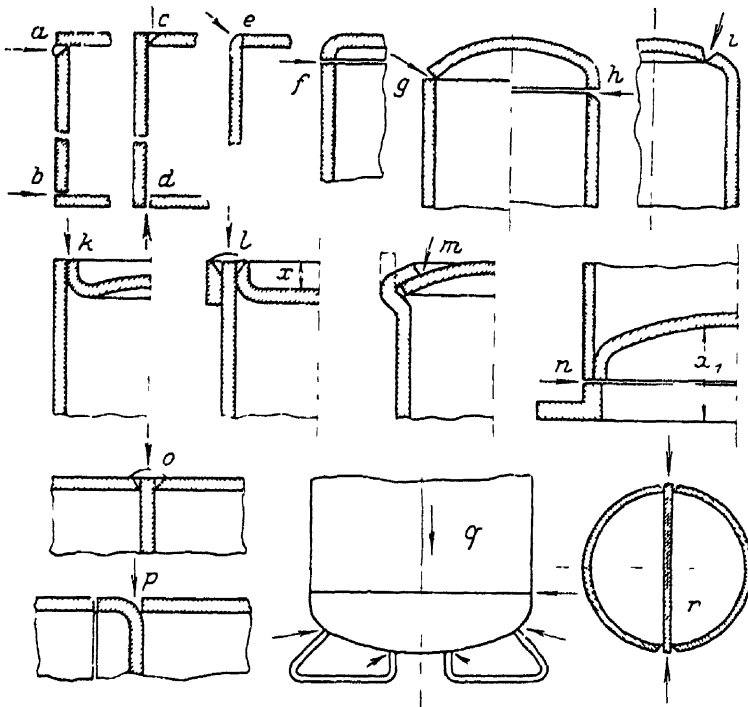



Abb 6 Schweißung von Blechböden und Zwischenwänden

Blech- und Rohrschweißungen Abb 6 zeigt z B bei *a* bis *e*, wie Böden in die Mäntel eingeschweißt werden Sobald jedoch der Blechkörper stärkerem Innendruck ausgesetzt ist, sind diese Verbindungsarten unzulässig, weil solche Nähte dann leicht aufreißen können Im allgemeinen ist bei Druckgefäßen die Anordnung

der Schweißnaht nach Art der Abb. *f*, *h* und *i* richtig. An Stelle gekümpelter Kallottendeckel *f* ist seltener die Konstruktion *i* mit eingezogenem Mantel anzutreffen. Zum Teil ist auch das Einziehen der Böden nach *k*, *l* und *n* gebräuchlich. Die Bördelhöhe *x* soll dann die 3fache Blechstärke nicht überschreiten. Der Boden muß stets in den Zylindermantel gut hineinpassen Falsch ist ein zu kleiner Boden wie bei *d*. Bei *n* ist ein Winkelfußring, bei *q* sind mehrere Blecheisenfüße an den Behälter angeschweißt worden. Die Abb. *o*, *p* und *r* zeigen das Einsetzen von Zwischenböden in zylindrische Behälter. Bei der Rohrschweißung kommt neuerdings neben der Schweißung von Stutzen, Formstücken, Flanschen u. s w. auch die Herstellung langer Rohrleitungen durch Verschweißung glatter Rohre sehr auf.

Ein weiteres Anwendungsgebiet bietet die Schweißung von Profileisenkonstruktionen aller Art. Ferner ist die Reparaturschweißung an Achsen, Puffern, Kurbelstangen, sodann an Behältern und Dampfkesseln besonders zu erwähnen. Im letzteren Falle spielt das Schweißen senkrechter Nahte und das Überkopfschweißen eine wesentliche Rolle, wobei große Übung und Geschicklichkeit erforderlich ist, um ein Abtropfen des Eisens zu verhindern.

Einwirkung der Flamme. Bei falsch eingestellter Schweißflamme gibt ein Überschuß an Acetylen freien Kohlenstoff in der Flamme, den die Schweißnaht aufnimmt sodaß sie bei schneller Abkühlung hart und spröde wird Bei Sauerstoffüberschuß dagegen kommt es zu Oxydationswirkungen in der Schweißstelle und bei zu hoher Erwärmung zur Überhitzung oder Verbrennung der Schweißnaht Die überhitzte Naht läßt sich durch vorsichtiges Ausgluhen noch wieder brauchbar machen. Eine Bearbeitung der Naht in Rotglut durch Hammern ist zu empfehlen, weil das durch das Schweißen zunächst Gußstruktur besitzende Gefüge dadurch verdichtet und auch eine Austreibung geloster Gase erreicht wird

Schweißung von Stahl und Gußeißen Je hoher der Kohlenstoffgehalt des Stahls, umso empfindlicher ist der Werkstoff in der Wärmebehandlung Stahl mit mehr als 1% *C* und alle Sonderstahle sind schwer, aber unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln doch mit Sicherheit autogen schweißbar. Bei Sonderstählen ist deren Verhalten und Änderung der Eigenschaften bei den verschiedenen Wärmezuständen genau zu beachten. Dem Schweißdraht gibt man zweckmäßig größere Mengen an Legierungsbestandteilen, als sie im Schweißstuck enthalten sind, um die durch Verdampfen eintretenden Verluste zu ersetzen Stahlguß ist im allgemeinen wie Schmiedeeisen zu behandeln, also gut schweißbar Temperguß

ist entweder wie Schmiedeeisen zu schweißen, wenn er lange geglüht ist, oder aber wie Gußeisen, wenn er nur kurze Zeit geglüht war

Abb 7 Risse an einem Autoblockzylinder

Gußeisen wird am besten unter Verwendung eines Schweißpulvers geschweißt Durch schnelles Erkalten und durch Verlust von *C* und *Si* neigt die Schweiße zum Hartwerden Als Hilfsmittel dienen langsame Abkuhlung oder nachträgliches Ausgluhen. Infolge der Schwindung und der ungleichmaßigen Abkühlung nach dem Gießen hat fast jedes Gußstuck Spannungen, zu denen noch neue Spannungen infolge des Schweißens hinzukommen Das beste Hilfsmittel ist hier das Vorwarmen des Stücks auf Rotglut und langsames Abkühlen im erloschenden Feuer Dementsprechend unterscheidet man bei Gußeisen eine Kaltschweißung (ohne Vorwarmen) und die viel bessere, aber teurere Warmschweißung Praktisch handelt es sich bis jetzt bei Gußeisen nur um Reparaturschweißungen, wie sie Abb 7 an einem Autoblockzylinder zeigt Die Pfeile geben an, an welcher Stelle mit dem Schweißen zu beginnen und in welcher Richtung zu schweißen ist. Die Flanschenrisse bei *d* und *e* konnen leicht und ohne Vorwarmung, die Risse bei

a, *b* und *c* im Außenmantel müssen mit Vorwärmung geschweißt werden Riß *f* im Laufmantel und innere Risse sind besonders schwer schweißbar.

Die Schweißung der Nichteisenmetalle. Bei Kupfer ist auf dessen große Wärmeleitfähigkeit und dementsprechend auf die Verwendung von stärkeren oder von 2 Brennern zu achten, ferner auf die leichte Oxydbildung und demnach Benutzung von Schweißpulver. Die durch das Schweißen grobkrystallinisch gewordene Struktur des Kupfers verbessert man durch Abschrecken der Schweißstelle in kaltem Wasser; der Werkstoff wird dann weich und dehnbar. Messing, Rotguß und Bronze sind ähnlich zu schweißen wie Kupfer. Bronze ist in der Hitze sehr vorsichtig zu behandeln, da sie dann ihre Festigkeit fast ganz verliert. Aluminium und seine Legierungen erfordern unbedingt die Anwendung eines geeigneten Schweißpulvers, da das stets sich bildende Aluminiumoxyd den sehr hohen *Schmelzp.* von etwa 2050⁰ hat und an der Schweißoberfläche ein widerspenstiges Häutchen bildet. Schwache Aluminiumbleche werden vorteilhaft mit der nicht so heißen Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme geschweißt. Erhitztes Aluminium verliert ähnlich der Bronze seine Festigkeit fast ganz. Ein Abschrecken nach dem Schweißen verbessert das Gefüge. Die durch Wärmebehandlung vergüteten Legierungen des Aluminiums, wie z. B. Duralumin, verlieren an der Schweißstelle infolge des Ausglühens durch das Schweißen einen Teil ihrer Festigkeit. Von einigen Stellen wird angegeben, daß man die Schweißnaht nachträglich wieder vergüten kann Stumpfschweißungen von Nickel lassen sich nach einem den VEREINIGTEN SCHWERTER NICKELWERKEN patentierten Verfahren zufriedenstellend durchführen Die längstbekannte Lötung von Blei ist eine ganz normale autogene Schweißung des Bleis Gold, Silber und Platin sind ohne Benutzung von Schweißpulvern gut mit der Acetylen-Sauerstoff-Flamme schweißbar

Leistungen und Kosten. Abb. 8 enthält die Werte für den Sauerstoff- und Acetylenverbrauch in *l* je 1 *m* Naht und die stündliche Leistung in *m* Naht nach neueren Versuchen des Verfassers. Die angegebenen Leistungen sind Höchstwerte für 1stündiges Arbeiten Bei Normalleistungen sind etwa 25% mehr und bei ganztägigen Arbeiten darüber hinaus noch 50—100% mehr an Zeit

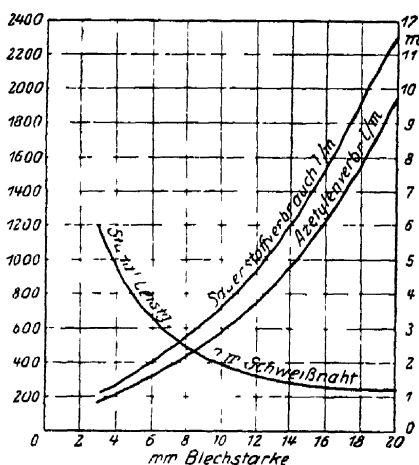



Abb 8 Sauerstoff- und Acetylenverbrauch in *l*/*m* Schweißnaht und Stundenleistung in *m* Naht

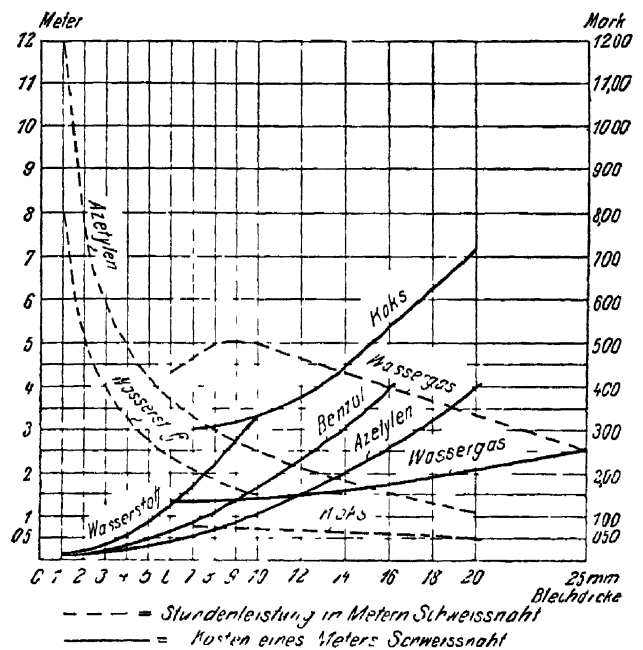



Abb 9 Leistungen und Kosten verschiedener Schweißverfahren bei Blechschweißungen

anzusetzen. Der Schweißdrahtverbrauch beträgt auf 1 *m* Schweißnaht etwa 150 *g* (bei 3 *mm* Blechstarke), 250 *g* (bei 5 *mm* Blech), 700 *g* (bei 10 *mm* Blech) und 950 *g* (bei 15 *mm* Blech) In Abb. 9 sind sodann die autogenen Schweißverfahren (Acetylen-, Wasserstoff- und Benzolschweißung) mit der Wassergas- und der Koksfeuerschweißung

verglichen. Berücksichtigt sind (nach den deutschen Preisen von 1914) die Brennstoffkosten und Arbeitslöhne. Die fehlenden Verzinsungs-, Abschreibungs- und Instandhaltungskosten beeinträchtigen das Bild nur unwesentlich Für Reparaturschweißungen lassen sich keine Zahlen festlegen. Vielfach betragen hierbei die Schweißkosten nur 10—20% der Kosten eines neuen Stücks. Außerdem ist noch die Zeit- und Kostenersparnis zu berücksichtigen, die durch schnellere Wiederinbetriebsetzung der betreffenden Maschinen u. s. w. erzielt wird.

Das autogene Schneiden (Brennschneiden).

Entwicklung Bringt man durch die Vorwärmeflamme eines Brenners Eisen zum Weißglühen und leitet reinen Sauerstoff unter Druck auf die erhitzte Stelle, so verbrennt das Eisen lebhaft im Sauerstoffstrahl, die verbrannten Eisenteilchen werden gleichzeitig durch den Druck des Sauerstoffs fortgeblasen, und es entsteht eine Schnittstelle Praktisch wurde dieser Vorgang zuerst zum Beseitigen von Ansätzen in Hochofen und zum Aufschmelzen der Stichlöcher dieser Ofen benutzt. Patent und Verfahren des KÖLN-MUSENER-BERGWERKSAKTIENVEREINS wurden dann von *Griesheim* übernommen und weiter ausgebildet

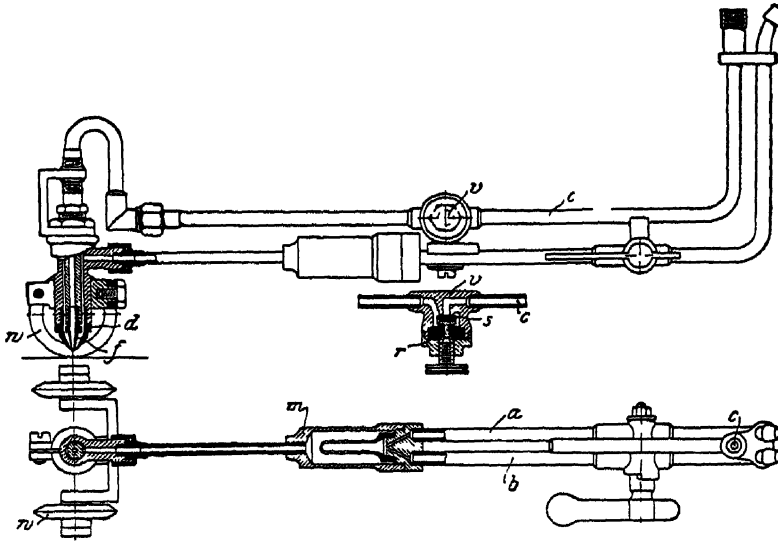



Abb 10 Wasserstoff-Sauerstoff-Schneidbrenner

Schneidbrenner und Schneidmaschinen Abb 10 zeigt zunachst den Wasserstoff-Sauerstoff-Schneidbrenner von *Griesheim* Durch die Rohre *a* und *b* (im Grundriß) werden Wasserstoff und Sauerstoff der Mischkammer und dann der Ringdüse bei *d* zugefuhrt Ist das Eisen durch die Vorwarmeflamme erhitzt, so öffnet man durch Regulierhahn *v* die besondere, obere Sauerstoffleitung und fuhrt den Schneidsauerstoff unter einem Druck von 1,3—13 *Atm* (für Blechstarken von 3—300 *mm*) bei *f* mitten durch die Vorwärmeflamme auf das zu schneidende Stück Die Radchen bei *w* dienen zur sicheren Fuhrung des Brenners Abb. 11 gibt einen Acetylen-Sauerstoff-Schneidbrenner mit einfacher Regulierung des Schneidsauerstoffs durch einen Hebel wieder. Meistens wird die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme zum Vorwarmen benutzt, da beim

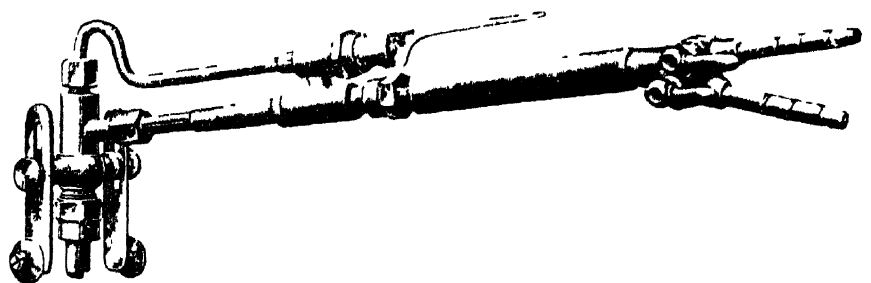



Abb 11 Acetylen-Sauerstoff-Schneidbrenner

Schneiden der Verbrauch an Brenngas gegenüber dem Sauerstoffverbrauch stark zurücktritt und infolgedessen von einer wesentlichen wirtschaftlichen Uberlegenheit des Acetylenschneidbrenners keine Rede sein kann. Außer Wasserstoff und Acetylen können auch alle anderen für Schweißbrenner angegebenen Gase hier Verwendung finden. Die neuere Entwicklung drangt dahin, die Schneidbrenner für mehrere Brenngase verwendbar zu machen. Neben den in den Abbildungen gezeigten Ring-

strahlbrennern — mit Vorwärmedüse als Ringdüse um die innere Schneiddüse angeordnet — gibt es noch Zweistrahlbrenner, bei denen Vorwärme- und Schneiddüse hintereinander liegen, sodann noch Sonderkonstruktionen, z. B. Nietkopfabbrenner und Nietschaftausbrenner.

Zum genaueren, sauberen Schneiden und zum Teil auch für größere Wandstärken hat zuerst *Griesheim* Schneidmaschinen ausgebildet, die eigentlich nur Schneidbrenner mit einer maschinell beweglichen Führung sind. Entsprechend wurden Maschinen zum Längsschneiden, zum Lochen und zum Zerschneiden von Profileisen, Siederohren oder Wellen sowie Kreisschneidemaschinen ausgebildet. Eine Neuerung brachte die GODFREY-Schneidmaschine, die mehrere der genannten Maschinen zusammenfaßt und einen besonders sauberen Schnitt ergibt.

Anwendungsgebiete und Technik des Schneidens. Allgemein bekannt sein dürfte die Anwendung bei Abbrucharbeiten aller Art. Dann kommen in Frage das Abschneiden der Gußtrichter von Stahlgußteilen, das Ausschneiden gekröpfter Kurbelwellen u. s. w. Auch unter Wasser wurde schon (seit 1909) mit Brennern nach Ausführungsformen der DORTMUNDER UNION mit Erfolg in Tiefen bis zu 40 *m* geschnitten. Die größten Materialstärken, die autogen zerschnitten werden können, betragen etwa 800 *mm*.

Der Druck des Sauerstoffs soll nicht hoher als notwendig sein. Ein 10-*mm*-Blech erfordert 2 *Atm*, ein 100-*mm*-Blech etwa 7 *Atm* Sauerstoffdruck. Die Reinheit des Sauerstoffs soll moglichst hoch sein (durchschnittlicher Reinheitsgrad 98%). Die Vorwärmeflammen sind im allgemeinen noch unnötig groß. Mehrere aufeinandergelegte Bleche können nicht mit einem Schnitt getrennt werden, da am unteren Rande des ersten Blechs wegen des Luftzwischenraums eine starke Warmeableitung eintritt. Schmiedeeisen, Stahl und Stahlguß sind gut autogen schneidbar, Gußeisen, Kupfer, Aluminium und ihre Legierungen dagegen nicht Bei Gußeisen z B. liegen Entzündungspunkt und Schmelzpunkt des Metalloxyds bei 1350°, der Schmelzpunkt des Metalls dagegen bei 1200—1250°. Gußeisen schmilzt also, ehe es sich entzünden und verbrennen kann. Ein Hilfsmittel ist das Miteinschmelzen eines Schmiedeeisenrohrs, das verbrennt.

Schnittleistungen. Einen Uberblick über den Verbrauch an Wasserstoff und Sauerstoff beim Schneiden mit Handschneidapparaten gibt Abb. 12 Beim Acetylenbrenner steigt der Acetylenverbrauch von 50 *l* bei 50 *mm* auf 360 *l* bei 300 *mm* Blechstärke Sauerstoffverbrauch und Schneidzeiten sind fast dieselben wie in Abb 12. Unter Wasser hat man bei klarem Wasser 1,6 *m* Schnittlänge in der Stunde bei mittleren Wandstarken erreicht.

Abb 12 Gasverbrauch und Zeit fur 1 *m* Schnittlange beim Wasserstoff-Sauerstoff-Schneidbrenner

Schließlich wird noch auf ein von LANGMUIR (*Ind engin Chem* 1927, 667) ausgearbeitetes Verfahren der GENERAL ELECTRIC CO hingewiesen, das sich anscheinend noch im Versuchsstadium befindet und wobei die Schweißung mit atomarem Wasserstoff vorgenommen wird. Durch einen zwischen Wolframelektroden ubergehenden, in einer Wasserstoffatmosphare brennenden Lichtbogen, wird atomarer Wasserstoff gebildet. Bläst man diesen auf eine Metalloberflache, so wird infolge der katalytischen Wirkung des Metalls der atomare Wasserstoff sich wieder zu

molekularem Wasserstoff vereinigen, wobei für je 2 *g* gebildeten molekularen Wasserstoff eine Reaktionswärme von 98 000 *Cal.* frei werden. Auf diese Weise gelingt es nicht nur, hochschmelzende Metalle wie *Mo*, *Wo*, *Ta* leicht zum Schmelzen zu bringen, sondern es ist auch möglich, nach diesem Verfahren Schweißungen auszuführen, wobei jegliche Oxydation und jede Verunreinigung durch Kohlenstoff vermieden wird

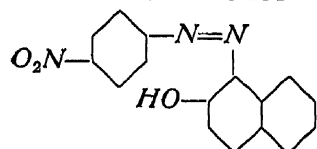
Literatur: KAUTNY, Handbuch der autogenen Metallbearbeitung 3. Aufl, Marhold-Halle, 1927 – LUDWIG, Der Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner Springer, Berlin 1912. – REINACHER, Acetylen-, Sauerstoff-, Schweiß- und Schneidbrenner. V D. J-Verlag, Berlin 1927 – SCHIMPKE-HORN, Praktisches Handbuch der gesamten Schweißtechnik Bd. 1, Autogene Schweiß- und Schneidtechnik. Springer, Berlin 1924 (2. Aufl in Vorbereitung) – SCHIMPKE, Die neueren Schweißverfahren H. 13 der Werkstattbücher, 2 Aufl, Springer, Berlin 1926. – ZEMKE, Autogenes Schweißen und Schneiden. 2 Aufl., Leiner, Leipzig 1927.

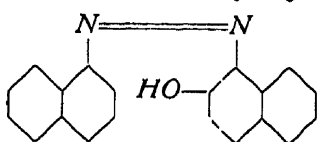
Paul Schimpke

Autoklaven s. Druckgefäße.

Autolfarbstoffe (*I. G*) sind licht-, kalk- und wasserechte Pigmentfarbstoffe. Hierhin gehören Autolorange, Pulver, FLX, -purpur B. Autolrot BL, BGL in Teig ist Paranitranilinrot in Substanz und dient als Zinnoberersatz im Indigoätzdruck sowie namentlich als Lackfarbe auf Schwerspatsubstrat

O_2N—C₆H₄—N=N—(HO—C₁₀H₆)

N=N—(C₁₀H₇)(HO—C₁₀H₆)

Autolrot RL, RLP ist Naphthylaminbordeaux in Substanz für Indigoätzdruck sowie zur Herstellung von wasser- und kalkechten Lackfarben, die ziemlich lichtecht, aber nur mäßig sprit- und ölecht sind.

Ristenpart

Automobilbetriebsstoffe s. Motortreibmittel.

Azeotrope Gemische sind Lösungen, die beim Sieden ihre Zusammensetzung nicht ändern, bei denen Destillat und Rückstand gleich ist. Voraussetzung ist, daß jede Komponente einen merklichen Dampfdruck besitzt, die Komponenten (unter diesen Verhältnissen) vollkommen mischbar sind, der Gesamtdampfdruck bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gemisches durch ein Minimum geht Beispiele· wässerige Lösungen von *HCl*, Gemische von Wasser und Äthylalkohol, von Aceton mit Schwefelkohlenstoff oder mit Chloroform, das ternäre System Wasser-Äthylalkohol-Benzol (vgl Bd **I**, 731) – Früher hielt man die azeotropen Gemische für wohldefinierte Hydrate (Solvate), das ist nicht der Fall, da ihre Zusammensetzung vom Druck abhängig ist.

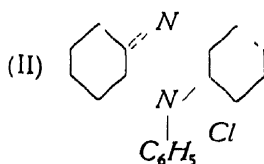
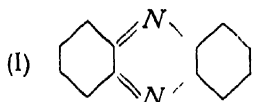
Anwendung zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol (Bd **I**, 732) und wasserfreier Essigsäure Zur Herstellung von *HCl*-Lösung von bestimmtem Titer destilliert man eine etwa 20%ige *HCl*-Lösung unter Beobachtung des Barometerstandes und Anwendung eines genauen Thermometers, bis der *Kp* ganz konstant geworden ist Aus Tabellen entnimmt man die Anzahl Gramm Destillat, die man bei dem betreffenden Barometerstand zu 1 *l* auflösen muß, um eine Normal-, $^n/_{10}$-Lösung zu erhalten.

W A Roth

Azide sind die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, s. d Über Verwendung s. Explosivstoffe

Azinfarbstoffe leiten sich von 2 Grundsubstanzen ab, dem Phenazin (I) und dem Phenylphenazoniumchlorid (II)

(I) [Phenazin: zwei Benzolringe verbunden über N und N]

(II) [Phenylphenazoniumchlorid: N, N–C_6H_5, Cl]

Beide Körper sind nur schwach gefärbt, gelb bis rotbraun, erhalten aber durch Eintritt von auxochromen Gruppen Farbstoffcharakter. Die Nuance variiert alsdann je nach dem Grundkörper und der Substitution von rot, blau bis grün.

Die Azine sind ihrer Natur nach basische Farbstoffe, sie können jedoch meist leicht durch Sulfurieren in saure Farbstoffe übergeführt werden, oder indem man sie aus sulfurierten Komponenten aufbaut. Technisch sind nur die Farbstoffe der Phenylphenazoniumreihe wichtig, die Phenazinderivate — es sind nur 2 Marken im Handel — zeigen im allgemeinen schlechte färberische Eigenschaften. Die Echtheit ist demnach bedingt durch die quaternare Form eines Azinstickstoffatoms.

Noch heute gehört eine Anzahl sehr wichtiger künstlicher Farbstoffe der Azinreihe an; sie ist die alteste und eine der vielseitigsten Farbstoffgruppen Schon im Jahre 1856 entdeckte PERKIN das Mauvein, den ältesten Teerfarbstoff, das den Anstoß zur Entwicklung der heute so mächtigen Farbenindustrie gab Bald folgten die von CARO gefundenen blauen Induline und das Safranin von WILLIAMS Es ist erstaunlich, daß gerade die kompliziertesten Produkte zuerst dargestellt wurden, ohne daß man Einblick in Struktur und Bildungsweise hatte Jahrzehntelange Arbeit von bedeutenden Chemikern wie WITT, HINSBERG, BERNTHSEN, NIETZKI, OTTO FISCHER und HEPP, sowie vor allem von KEHRMANN war nötig, um dieses komplizierte Gebiet vollig aufzuklaren.

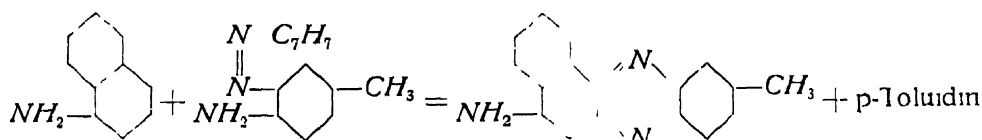
Nun erst begannen zielbewußte technische Synthesen. Über die eigentlichen Konstitutionsformeln stritt man sich jedoch sehr lange Heute ist durch die Arbeiten von KEHRMANN und GRANDMOUGIN nachgewiesen, daß die meisten Azine, die in para-Stellung zu einem 3wertigen Azinstickstoffatom substituiert sind, parachinoid, alle ubrigen jedoch orthochinoid sind. Oft sind beide chinoide Formen nebeneinander in bestimmtem Gleichgewicht vorhanden Um auch die Ionisation des Saurerestes zu berucksichtigen, schreibt man heute einen Azinfarbstoff in chinoider Komplexform Der Einfachheit halber seien hier die Azinfarbstoffe und ihre Derivate allgemein orthochinoid geschrieben

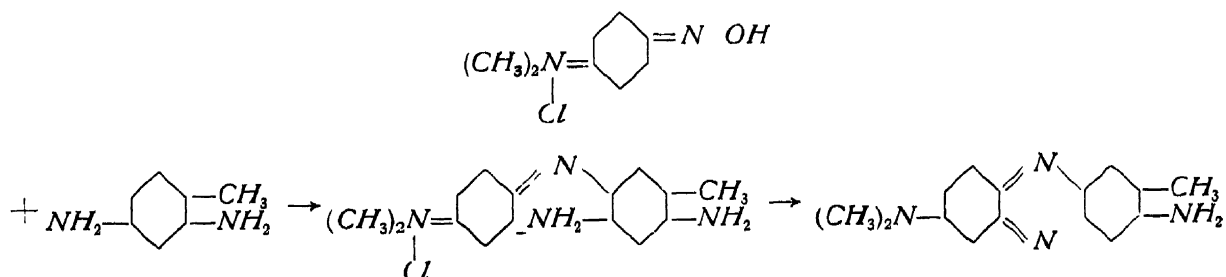
I. Phenazine.

Hier unterscheiden wir 3 Grundkorper: Phenazin, Naphthophenazin, Dinaphthazin Durch Substitution werden diese schwach gefärbten Produkte in gelbrote bis violette Farbstoffe übergeführt

Die Monosubstitutionsprodukte sind in der Phenazin- und Dinaphthazinreihe nicht wichtig (das einfache Aminophenazin ist rot) Dagegen bieten die Derivate des Naphthophenazins einiges Interesse, weil WITT an diesen Beispielen zuerst die Bildung und Struktur der Azinfarbstoffe aufgeklärt hat

Die klassische Darstellung nach WITT ist die Verschmelzung von Aminoazotoluol mit α-Naphthylamin zum Methyl-eurhodin (Amino-naphtho-methylphenazin):

+ p-Toluidin

Auch durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Benzol-azo-α-naphthylamin (FISCHER und HEPP) oder Oxynaphthochinonimid (KEHRMANN) ist das Eurhodin zu erhalten Mit Salzsaure oder Wasser unter Druck entsteht daraus das Eurhodol (Oxy-naphthophenazin)

Disubstitutionsprodukte Zwei Derivate des Phenazins haben beschrankte technische Bedeutung, das Neutralviolett und das Neutralrot oder Toluylenrot (*Cassella, D. R P.* 15272, *Friedlander* 1, 274) Sie werden erhalten durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin und m-Phenylendiamin (Neutralviolett) bzw m-Toluylendiamin (Toluylenrot).

Die Reaktion bleibt nicht beim Indamin (blaues Indamin = Toluylenblau) stehen, weil die o-Stellung zum chinoiden Stickstoff viel zu reaktionsfähig ist, sondern führt direkt zum Azin auf Kosten des Nitrosokörpers, der reduziert wird. Durch gemeinsame Oxydation von p-Aminodimethylanilin und einem m-Diamin, die über das Chinondiimin und Indamin zum Azin führt, erhält man die gleichen Farbstoffe, oft verunreinigt mit phenylierten Nebenprodukten

In diese Gruppe gehort wahrscheinlich auch das Nigrisin (*St Denis*) oder Neugrau (*Bayer*), dargestellt durch Verkochen von Nitrosodimethylanilin in Sprit, oder aus p-Aminodimethylanilin durch Oxydation (*D. R P* 49446, *Friedlander* 2, 186, *St. Denis*) Es ist ein Nebenprodukt der Gallaminblaufabrikation und wird wohl kaum fabriziert

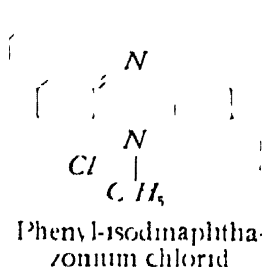
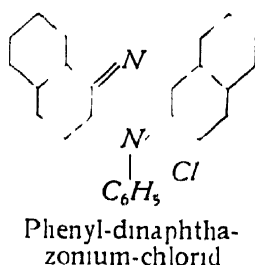
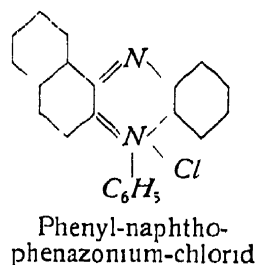
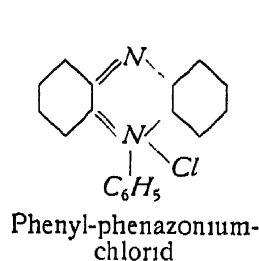
$(CH_3)_2N$—[Azinring mit N, N]—$N(CH_3)_2$

Alle drei hier erwähnten Farbstoffe werden in geringen Mengen im Baumwollätzdruck verwendet, dank ihrer Eigenschaft, die übrigens allen Azinfarbstoffen gemein ist, mit Reduktionsmitteln, z B. Hydrosulfit, nicht zerstort, sondern in farbschwache Leukokörper übergeführt zu werden, die sich an der Luft wieder leicht zum Farbstoff regenerieren.

II. Phenazoniumfarbstoffe.

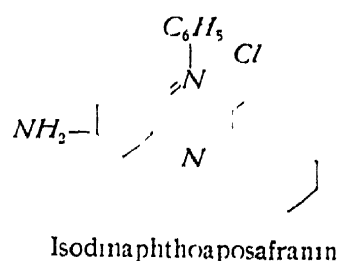
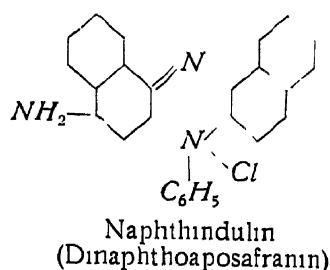
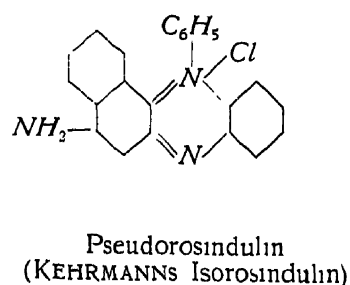
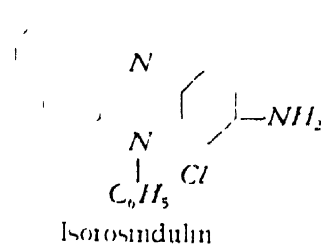
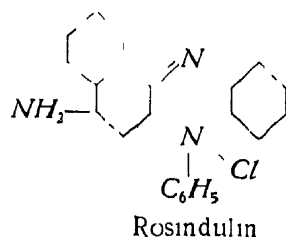
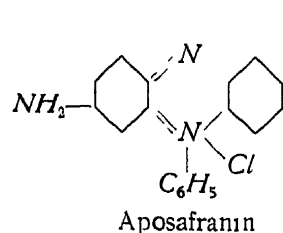
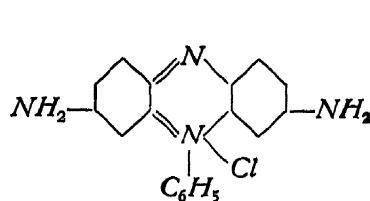
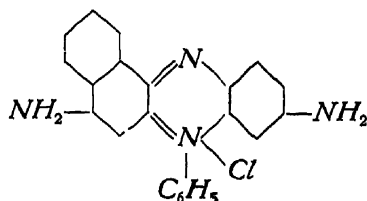
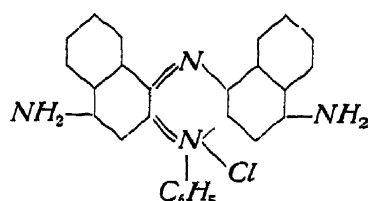
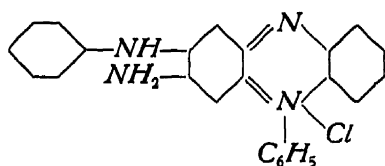
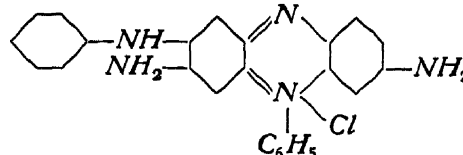
In diese Klasse gehören alle wichtigen Farbstoffe der Azinreihe, das Mauvein, die Indazine, Safranine, Rosinduline, Isorosinduline, Naphthosafranine, Benzolinduline u. s. w. Die Nomenklatur ist hier schwierig und oft verwirrend. Es ist darum zweckmäßig, nach der chemischen Konstitution zu klassifizieren

Die Phenylphenazoniumfarbstoffe leiten sich ab von 4 Stammsubstanzen

Phenyl-phenazonium-chlorid — Phenyl-naphtho-phenazonium-chlorid — Phenyl-dinaphtha-zonium-chlorid — Phenyl-isodinaphtha-zonium chlorid

Nach der Substitution dieser Grundsubstanzen richtet sich die Benennung Technisch wichtig sind nur die Amino-, Alkyl- und Arylaminoderivate in 3- und 6-Stellung (mit wenigen Ausnahmen), und es sollen nur diese hier berucksichtigt werden

1 Monosubstitutionsprodukte

Aposafranin — Rosindulin — Isorosindulin

Pseudorosindulin (KEHRMANNS Isorosindulin) — Naphthindulin (Dinaphthoaposafranin) — Isodinaphthoaposafranin

2. Disubstitutionsprodukte.

Phenosafranin Naphthophenosafranin Dinaphthophenosafranin

Die Anilino-aposafranine und -safranine bilden die Benzolinduline:

Anilinoaposafranin (einfachstes Benzolindulin) Anilinophenosafranin

An Stelle des am Azinstickstoff gebundenen Phenyls ist bei wenigen Farbstoffen ein Naphthalinkern oder ein Alkyl vorhanden, ebenso kann an Stelle des Chlors irgend ein anderer Saurerest sich befinden

Für die Darstellung der Azinfarbstoffe der Phenylphenazoniumreihe kennt man eine große Zahl von Bildungsweisen. Die technisch wichtigen seien hier erwähnt:

1. Einwirkung von Nitrosodialkyl-(aryl)-aminen auf Monoamine und m-Diamine (Neutralblau, Baslerblau, Rhoduline, Indazine).

2 Gemeinsame Oxydation eines p-Diamines mit einem Monoamin (Safranin) oder einem m-Diamin (Wollechtblau)

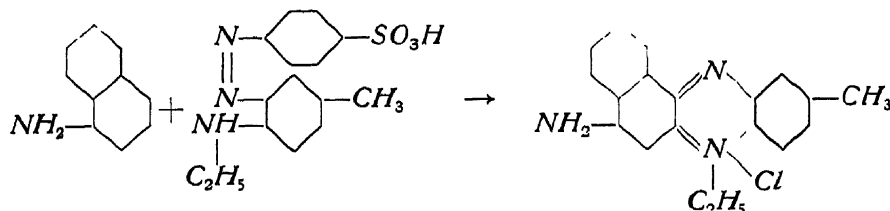
3 Einwirkung von Aminen oder o-Diaminen auf p-Aminoazokorper oder o-Aminoazokörper (ev Erhitzen von Aminoazokörpern mit Phenol) (Rosinduline, Walkblau).

4. Kondensation eines o-Chinons oder o-Oxy-p-chinons mit o-Diaminen (vor allem zur wissenschaftlichen Synthese wichtig (Flavindulin)

1 Monosubstitutionsprodukte. Die Monosubstitutionsprodukte der Phenylphenazoniumreihe bilden 3 Salze, entsprechend den drei basischen Gruppen ein 1sauriges rotes Salz (gewohnlicher Farbstoff, p-chinoid), ein 2sauriges grunes (Gemisch p- und o-chinoid) und ein 3säuriges braunrotes Salz (o-chinoid).

Der einfachste Korper, das Aposafranin, hat keine Bedeutung Die Darstellung ist schwierig und gelingt nicht nach den obenerwähnten Bildungsweisen Es entsteht aus dem gewöhnlichen Phenosafranin durch teilweise Entamidierung (s Safranine) oder aus dem Phenylphenazoniumchlorid durch Anlagerung von NH_3 Mit Alkalien oder Wasser unter Druck erhält man aus letzterem auch leicht das entsprechende Oxyderivat, das Aposafranon

Technisch wichtig sind eigentlich nur die Rosinduline und Isorosinduline

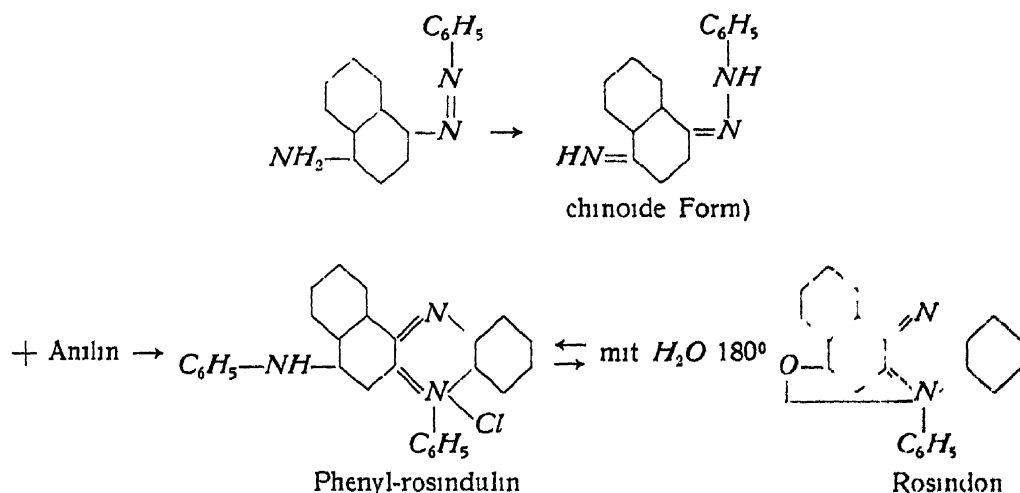
Rosinduline Durch Erhitzen von Sulfanilsaure-azo-monoathyl-p-toluidin mit salzsaurem α-Naphthylamin unter Zusatz von Phenol entsteht das Indulinscharlach (*D. R P.* 77226 [*BASF*]; *Friedlander* 4, 383). Die Ausbeute ist schlecht, immer wird ein Teil des Farbstoffes zerstort

Das Indulinscharlach fluoresciert intensiv grün und färbt auf tannierte Baumwolle und Seide ein schönes Gelbrot, das noch oft gebraucht wird. Seine Hauptverwendung aber ist im Ätzdruck, wo es als Katalyt, ähnlich dem Leukotrop O (Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid), zugesetzt wird.

Substituierte Derivate erhält man, ausgehend von Benzol-azo-α-naphthylamin, durch Verschmelzen desselben mit Anilin und salzsaurem Anilin.

C_6H_5 — N = N — (Naphthalin) — NH_2 → C_6H_5 — NH — N = (Naphthalin) = HN

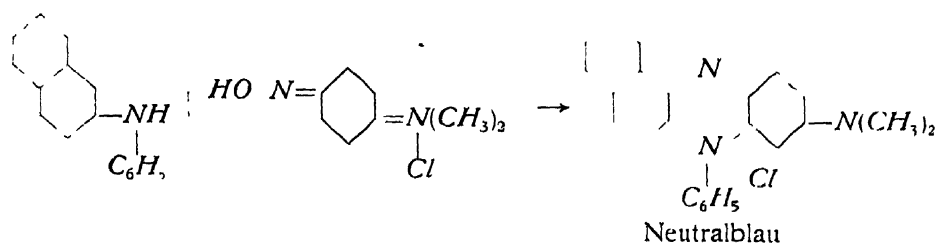
chinoide Form)

+ Anilin → C_6H_5—NH— ... N ... N — C_6H_5 Cl ⇄ mit H_2O 180° O— ... N ... N — C_6H_5

Phenyl-rosindulin Rosindon

Als Zwischenprodukt bildet sich zuerst das Anilinonaphthochinonanil Das schwer lösliche Phenylrosindulin (Azocarmin Tg) läßt sich leicht sulfurieren, je nach den Bedingungen werden 1, 2 oder 3 Sulfogruppen eingeführt. Die Disulfosäure ist das Azocarmin G, GX, die Trisulfosäure das Azocarmin B, BX, oder Rosindulin 2B bläulich Beide Marken färben Wolle und Seide leuchtend blaustichig rot, Orseille ähnlich, und zeigen gute Echtheiten Sie sind noch heute geschätzte Produkte (*BASF*, *D. R. P.* 45370, 58601, *Friedländer* **2**, 202, **3**, 329).

Werden die beschriebenen Phenylrosindulinsulfosäuren mit Wasser unter Druck erhitzt, so entstehen unter Ersatz der Aminogruppe durch die Oxygruppe und Abspaltung von Sulfogruppen die Rosindonmonosulfosäuren, Rosindulin G und 2 G Sie sind von schöner gelbroter Nuance, egalisieren gut und werden noch viel verwendet im farbigen Ätzdruck auf Wolle und Seide (*D R P* 67198, 72343 [*Kalle*], *Friedländer* **3**, 346).

Isorosinduline werden allgemein dargestellt aus Phenyl-β-naphthylamin und p-Nitrosodialkyl-(aryl)-aminen oder p-Diaminen

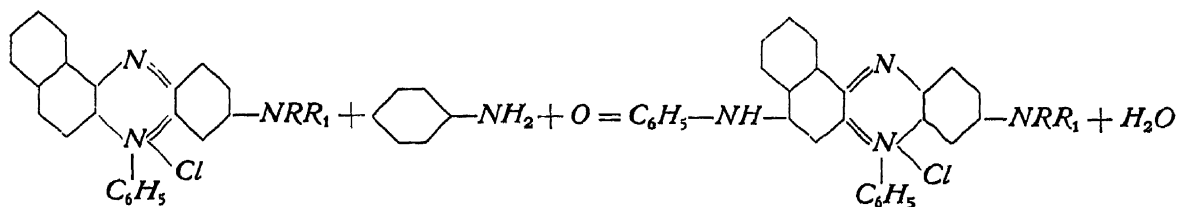
(Naphthalin)—NH(C_6H_5) + HO N= (Benzol) =$N(CH_3)_2$ Cl → (Naphthalin) N N(C_6H_5)Cl (Benzol) —$N(CH_3)_2$

Neutralblau

Als Zwischenstufe bildet sich auch hier ein Indamin Die Ausbeuten sind schlecht, der Farbstoff ist ein wenig wichtiges, unechtes, aber schönes basisches Blau (Neutralblau [*Cassella*], *D. R. P* 19224, *Friedländer* **1**, 277) Verwendet man an Stelle von Phenyl-β-naphthylamin das 2,7-Ditolylnaphthylendiamin, so erhält man das Baslerblau R (*D R P.* 40886, *Friedländer* **1**, 278) und durch Sulfurieren die Marke S (*D R P* 58363, *Friedländer* **3**, 321).

Azingrün GB und S sind analoge Farbstoffe aus 2,6-Diphenylnaphthylendiamin (*D. R. P.* 54087, *Friedländer* **2**, 182 und *D R. P* 58576, *Friedländer* **3**, 323, *Leonhardt*).

Charakteristisch für die Isorosinduline und technisch wichtig (s. Naphthophenosafranine) ist ihre leichte Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak, aliphatischen und aroma-

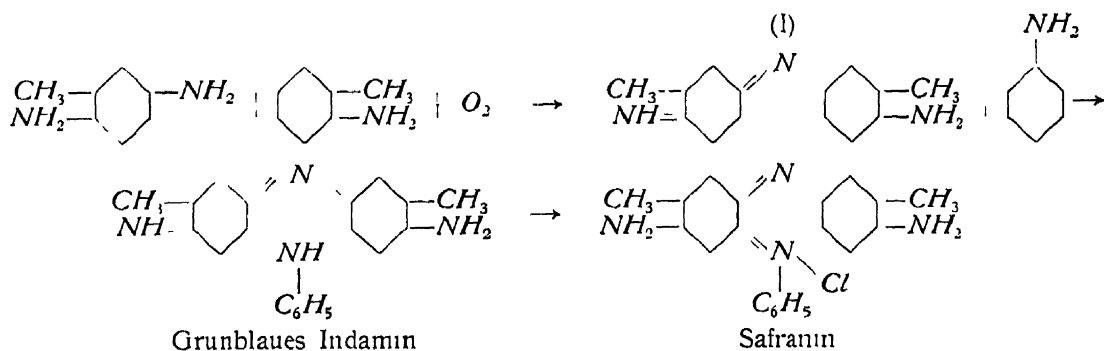
tischen Aminen, Diaminen, p-Aminophenol und deren Sulfosäuren (unter Oxydation mit Luftsauerstoff oder irgend einem Oxydationsmittel) sowie mit Nitrosokörpern. Der Eingriff erfolgt in Parastellung zum 3wertigen Azinstickstoffatom

$$\text{(Azin)}{-}NRR_1 \; (N{-}C_6H_5,\ Cl) + C_6H_5{-}NH_2 + O = C_6H_5{-}NH{-}\text{(Azin)}{-}NRR_1 \; (N{-}C_6H_5,\ Cl) + H_2O$$

Ist diese Anlagerung durch die Wahl der Komponenten erschwert, so führt man zuerst mit Natriumbisulfit und nachträglicher Oxydation die Sulfogruppe ein, die sich darauf sehr leicht durch die erwähnten Verbindungen ersetzen läßt (*D. R. P.* 102458, *Friedländer* 5, 361; *Agfa*). Die Rosinduline hingegen sind zu solchen Additionsreaktionen nicht befähigt, infolge der allzu großen Stabilität des chinoiden Naphthalinkernes.

2. *Disubstitutionsprodukte, Safranine.* Der einfachste Farbstoff in dieser Gruppe ist das Phenosafranin oder Safranin B, ein Diaminophenylphenazoniumchlorid. Seine Darstellung erfolgt durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin mit 2 *Mol* Anilin oder von p-p-Diaminodiphenylamin mit 1 *Mol.* Anilin Interessant ist, daß es auch erhalten wird aus Acetylaposafranin durch Anlagerung von NH_3. Die Ausbeuten sind ungenügend, der Farbstoff wird kaum mehr färberisch verwendet, dient aber in geringen Mengen zum Desensibilisieren photographischer Platten bei Tageslichtentwicklung.

Mit befriedigender Ausbeute läßt sich das Homologe des Phenosafranins, das Tolusafranin, herstellen. Man geht zu diesem Zwecke von einem bestimmten Gemisch von 1 *Mol.* Anilin und 3 *Mol* o-Toluidin aus. Dieses wird mit 1 *Mol.* Salzsaure und 1 *Mol.* Nitrit diazotiert, wobei zunachst ein Gemisch von Aminoazotoluol und Aminoazobenzol neben Anilin und o-Toluidin erhalten wird Dieses Gemisch wird mit Eisen (Zinkstaub) und Salzsäure reduziert, wobei p-Toluylendiamin (p-Phenylendiamin) + 2 *Mol.* o-Toluidin (Anilin) entstehen Aus der Lösung dieser verschiedenen Basen erhält man durch Oxydation mit Bichromat ein blaues Indamin (I), das leicht Anilin oder o-Toluidin anlagert und bei weiterer Oxydation in ein grunblaues, unlosliches Indamin übergeht Durch Kochen unter Druck entsteht daraus der rote Farbstoff Er wird meist mit Natriumsulfid gereinigt

$$CH_3{-}C_6H_3(NH_2){-}NH_2 + C_6H_4(CH_3){-}NH_2 + O_2 \rightarrow \underset{(I)}{CH_3{-}C_6H_3(=NH){=}N{-}C_6H_3(CH_3){-}NH_2} + C_6H_5NH_2 \rightarrow$$

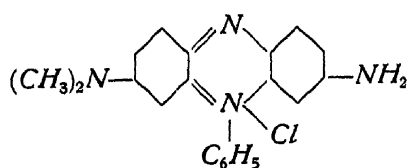
$$\underset{\text{Grunblaues Indamin}}{CH_3{-}C_6H_2(=NH)(NH{-}C_6H_5){=}N{-}C_6H_3(CH_3){-}NH_2} \rightarrow \underset{\text{Safranin}}{CH_3{-}C_6H_2(NH_2)\langle N, N(C_6H_5)Cl\rangle C_6H_2(CH_3){-}NH_2}$$

Der so dargestellte Farbstoff (Safranin T = Dimethylphenosafranin) ist nie einheitlich, er besteht aus einem Gemisch von mindestens 3 Isomeren

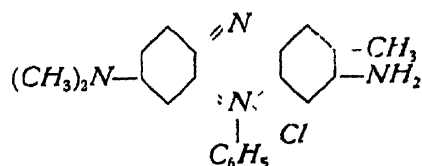
Das Safranin, oft mit den Marken T, S, G, O bezeichnet, auch Tolusafranin genannt, findet noch viel Verwendung im Kattundruck, zum Färben von Papier und Cocos, während die tannierten Baumwollfarbungen durch billigere Konkurrenzprodukte meist verdrängt sind.

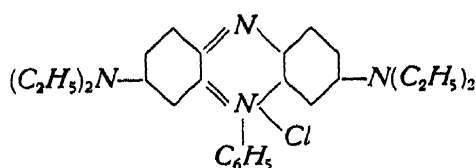
Wie das Aposafranin 3, so bildet das Pheno(Tolu-)safranin 4 Reihen von Salzen, ein rotes, blaues, grunes und braunrotes Die ersten drei sind vorwiegend p-chinoider Struktur, das vierte ist

o-chinoid Im Safranin laßt sich leicht eine Aminogruppe diazotieren, durch Verkochen mit Alkohol entsteht daraus das Aposafranin (s d) Kuppelt man den Diazokorper mit unsulfurierten Azokomponenten, so entstehen basische Azofarbstoffe (z B Indoinblau A = Safranin-azo-β-naphthol, ferner gewisse Diazin- und Janusfarbstoffe)

Durch Substitution der Aminogruppen wird die Nuance des Safranins nach violett bis blau verschoben Von den Alkylderivaten sind einige wegen ihrer Reinheit und Seifenechtheit noch immer geschätzte Produkte, vor allem in der Seidenfarberei und im Baumwolldruck

$(CH_3)_2N$—, —NH_2, N, N, Cl, C_6H_5

Methylenviolett BN, 3 RA (*M L B.*)

$(CH_3)_2N$—, N, N, —CH_3, —NH_2, Cl, C_6H_5

Clematin (*Geigy*)
Methylenviolett MN (*BASF*)

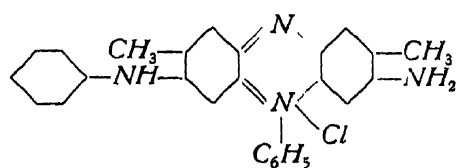
$(C_2H_5)_2N$—, —$N(C_2H_5)_2$, N, N, Cl, C_6H_5

Amethystviolett (*Kalle*)
Irisviolett (*BASF*)

Sie werden dargestellt aus Nitrosodimethyl(diäthyl)anilin und m-Aminodiphenylamin und Derivaten einerseits oder nach der Safraninsynthese, indem man an Stelle von p-Toluylendiamin das p-Aminodimethyl(diäthyl)anilin verwendet und das Basengemisch Anilin + o-Toluidin (Clematin) durch Anilin (Methylenviolett BN) oder durch Diäthylanilin + Anilin (Irisviolett) ersetzt

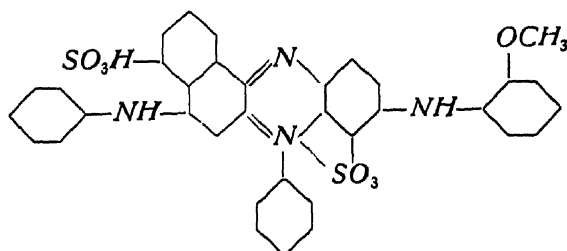
Sehr ähnlich zusammengesetzt sind die Rhoduline (Rhodulinrot B, G, GD, Brillantrhodulinrot B, Rhodulinviolett) aus Nitrosomonoäthyl-o-toluidin und p-Arylamino-o-toluidin (aus m-Toluylendiamin mit Anilin oder Homologen) oder deren in der Aminogruppe substituierten Derivaten (*D. R. P.* 81963, 84442, 84504, 84992, *Friedlander* 4, 412 ff; *Bayer*).

Echtneutralviolett B ist ein Athylphenazoniumderivat, ein schoner, aber teurer und wenig verwendeter Baumwollfarbstoff, hergestellt durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf sym. Diäthyl-m-phenylendiamin (*D R P* 59063, *Friedländer* 3, 396, *Cassella*).

Die wichtigste Gruppe der Azinfarbstoffe bilden die arylierten Pheno- und Naphthosafranine Von historischem Interesse ist das von PERKIN im Jahre 1856 durch Oxydation von toluidinhaltigem Anilin mit Bichromat dargestellte Mauvein, neben der Pikrinsäure oder WELTERS-Bitter der erste kunstliche organische Farbstoff

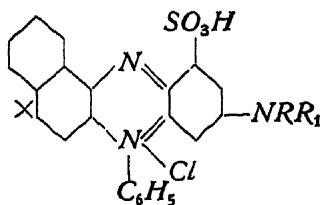
CH_3—, —NH—, N, N, —CH_3, —NH_2, Cl, C_6H_5

Mauvein, Mauve, Rosolan (*Poirrier*)

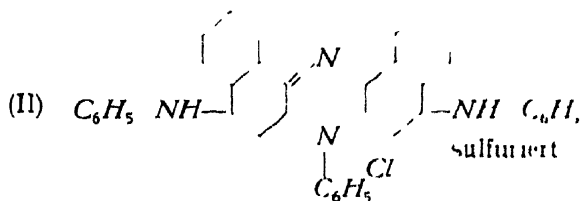
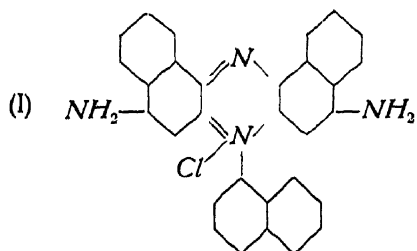
Die Ausbeuten sind schlecht, keine 5%, der Farbstoff wird darum heute nicht mehr fabriziert

Ein Homologes von PERKINS Mauve, ein Monomethylderivat, ist das Rosolan O oder Methylheliotrop O Es entsteht durch gemeinsame Oxydation (s Safranin) von p-Aminodiphenylamin, Anilin und o-Toluidin und wird als violetter Seidenfarbstoff noch hie und da verwendet (*D. R P.* 49853, *Friedlander* 2, 161, *M L B*) Rein blaue und noch heute geschatzte basische Farbstoffe von guter Wasch- und Alkaliechtheit und ziemlich guter Lichtechtheit sind die A v. WEINBERGschen Indazine und Metaphenylenblau (B, BB, R.) oder Diphenblau aus Nitrosodimethylanilin (oder p-Aminodimethylanilin) und sym. Diphenyl (Di-o- oder Di-p-tolyl)-m-phenylendiamin (*D. R. P* 47549, *Friedländer* 2, 181)

Wollechtblau GL

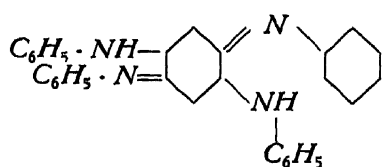
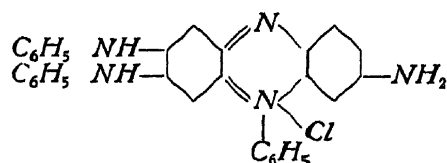
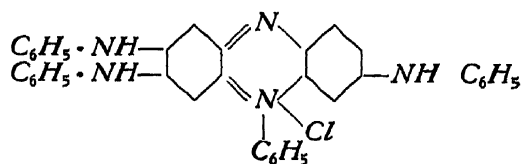
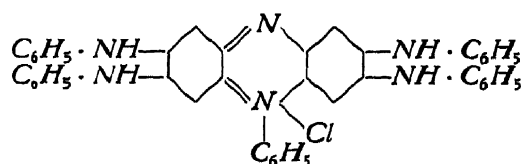
Die Marke BL entsteht aus der unsubstituierten p-Aminodiphenylaminsulfosäure. Wollechtviolett B ist ganz analog gebildet aus den beiden Komponenten 1,3-Diphenyl-m-naphthylendiamin-6,8-disulfosäure und p-Phenylendiamin.

Die Wollechtblau und die ähnlichen Indocyanine (Marken B, BF, 2 R, 2 RF, *Agfa*) gehören zu den echtesten sauren Wollfarbstoffen. Sie sind von lebhafter, blauer Nuance und werden in der Woll- und Seidenfärberei sehr viel gebraucht.

Azine von fast gleicher Echtheit wie die sauren Anthrachinonfarbstoffe und annähernd gleicher Reinheit leiten sich ab von der Dialkylisórosindulinsulfosäure nebenstehender Konstitution (aus p-Aminodialkylmetanilsäure und Phenyl-β-naphthylamin), die mit p-Diaminoarylsulfosäuren und Derivaten durch Oxydation zu blauen Farbstoffen kondensiert wird (*D. P. a.* A. 38930, 39033, *Friedländer* **14**, 733; *Agfa*).

Dinaphthosafranine. In diese Gruppe gehoren das basische, wegen seines enorm hohen Preises nur noch wenig verwendete Magdalarot oder Naphthalinrosa (I) im Gemisch mit dem Monoaminoderivat und das wichtige saure Walkblau (II) bzw. das höher sulfurierte Naphthylblau

(I) (II)

Ersteres entsteht in sehr geringer Ausbeute durch Zusammenschmelzen von Aminoazonaphthalin, α-Naphthylamin und salzsaurem α-Naphthylamin und farbt auf Seide ein schönes Rosa mit stark gelbroter Fluorescenz (*D R P* 40868, *Friedländer* **1**, 276). Die Darstellung des Walkblau ist derjenigen der Rosinduline ahnlich, nur wahlt man die Reaktionstemperatur hoher (*D. R P.* 62179, 63181, *Friedländer* **3**, 349/50; *Kalle*).

Naphthylrot und Naphthylviolett sind die dem Walkblau nahestehenden unarylierten und monoarylierten Produkte

3 Benzolinduline oder Induline und Nigrosine Wie erwahnt, entsteht das Walkblau in der energischen Rosindulinschmelze. Ahnlich lassen sich durch Schmelzen eines Gemisches von Aminoazobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin (meist direkt aus Anilin, Salzsaure und Nitrit dargestellt) bei 180° blaue, basische Farbstoffe darstellen, die man als Induline bezeichnet. Doch ist die mit Salzsaure gereinigte Base nie einheitlich, sie enthält mehrere Korper von rotblauer bis grünblauer Nuance Eine Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten hat den Bildungsvorgang und einige der wichtigsten Bestandteile aufgeklart. Aus dem Aminoazobenzol bzw. seiner chinoiden Form entsteht durch Umlagerung und Phenylierung zuerst das Azophenin oder Dianilinochinondianil, welches mit Anilin sofort den Azinring schließt und je nach den gewahlten Bedingungen weiter aryliert wird.

Azophenin → Indulin B, Anilinophenylphenosafranin

Indulin 3 B
Anilinodiphenylphenosafranin

Indulin 6 B
Dianilinodiphenylphenosafranin

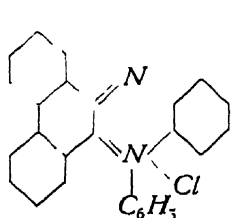
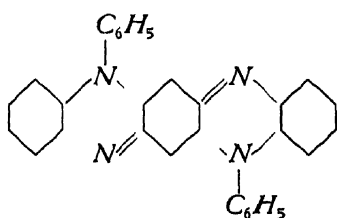
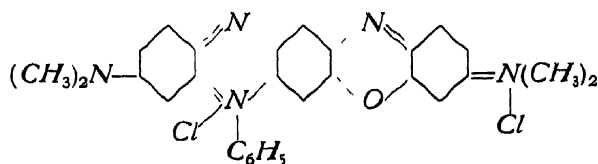
Das Indulin 6 B ist das Endprodukt der Phenylierung, gleichviel ob man vom Aminoazobenzol oder vom Phenosafranin, Mauvein u. s. w. ausgeht. Die Schmelze läßt sich leicht so leiten, daß das eine oder andere Produkt vorherrschend ist (*D. R. P.* 17340, *Friedländer* **1**, 291, *BASF*; *D. R P.* 50534, 54657, *Friedländer* **2**, 195, 200, *M. L B*)

Die Indulinbasen oder deren Chlorhydrate kommen als spritlösliche Induline, Echtblau R, B, Solidblau R, RR, B, Azinblau in den Handel. Es sind vielgebrauchte Wachs- und Lackfarben. In Acetin gelöst, dienen sie im Kattundruck als Acetinblau R, B oder Acetindulin R. Durch Sulfurierung mit Monohydrat entstehen die wasserlöslichen Indulinsulfosauren, indigoblaue, ziemlich echte, aber schlecht egalisierende saure Farbstoffe, die namentlich auf Seide und im Wolldruck Verwendung finden Je nach dem Sulfurierungsgrad und der angewendeten Base ist die Nuance etwas verschieden; Indulin R, 5R, B, 2B, 3B, wasserlöslich, Echtblau B, R, S, Solidblau RR, B

Indophenin, p-Phenylenblau und Toluylenblau sind wasserlosliche basische Induline Zu ihrer Darstellung verschmilzt man Aminoazobenzol oder das fertige Solidblau mit p-Phenylendiamin oder p-Toluylendiamin (*D R P* 36899, 39763, *Friedlander* **1**, 294, 296; DAHL). Andere von ISTEL entdeckte Farbstoffe dieser Reihe haben keine Bedeutung (*D R P.* 55532, 58345, *Friedlander* **2**, 162)

Den Indulinen nahestehend sind die von COUPIER 1867 dargestellten Nigrosine, erhalten durch Schmelzen von Anilin, Anilinsalz, Nitrobenzol und Eisenchlorur bei 170°. Es sind graue bis schwarze basische Farbstoffe von unbekannter Konstitution Sie dienen, mit andern basischen Farbstoffen nuanciert, als Sprit- und Lackfarben und werden in großen Mengen fabriziert fur Schuhwichse und Schreibmaschinenbander.

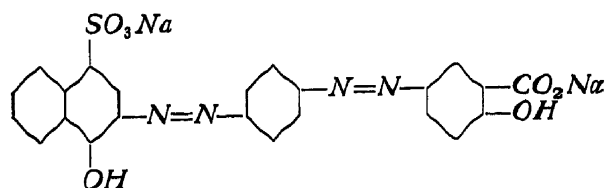
Die sulfurierten wasserloslichen Nigrosine, ebenfalls meist nuanciert mit gelben Azofarbstoffen, sind wichtige graue bis schwarze Woll- und Seidenfarben: Nigrosin W, wasserlöslich, B, G, Echtblauschwarz u s. w.

Als Azinfarbstoffe sind die folgenden 3 Korperklassen noch kurz zu erwähnen die Phenanthrophenazine oder Chinoxaline (I), die Fluorindine (II) und die Phenazoniumoxazine (III)

(I) (II) (III)

Von einiger technischer Wichtigkeit ist nur das Flavindulin (*BASF, D. R. P.* 79570; *Friedländer* 4, 397) aus Phenyl-o-phenylendiamin und Phenanthrenchinon, als gelbbrauner Leder- und Baumwolldruckfarbstoff, und das basische Echtschwarz (III) (*Leonhardt, D. R. P.* 50612, *Friedländer* 2, 184), dargestellt durch Kondensation von m-Oxydiphenylamin und Nitrosodimethylanilin.

Literatur: GEORGIEVICS, Farbenchemie. – FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe. – KEHRMANN, Gesammelte Abhandlungen. – WINTHER, Zusammenstellung der Patente, Bd. II Einführung in die Azinfarbstoffe. – Über Tolusafranin· JOH. WALTER, Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation *A. Krebser*

Azoalizarinfarbstoffe (*Durand*) sind beizenfärbende Wollfarbstoffe, die besonders für den direkten Druck auf Wolle bestimmt sind

SO_3Na — OH — $N{=}N$ — $N{=}N$ — CO_2Na, OH

Azoalizarinbordeaux W, Disazofarbstoff aus p-Phenylendiamin und je 1 *Mol.* 1-Naphthol-4-sulfosäure und Salicylsäure. *D. P. a.* D 9290 (*Winther* 3, 209). Ähnliche Marken sind Azoalizarin-Carmoisin und -corinth. *Ristenpart*

Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, von E. MITSCHERLICH 1834 entdeckt (*A.* 12, 311), bildet, aus Ligroin krystallisiert, orangegelbe monokline Blättchen oder derbe, glänzende, orangerote Krystalle vom *Schmelzp.* 68°, *Kp.* 295°. Sie sind unlöslich in Wasser. 100 Tl. absolut alkoholische Lösung enthalten bei 16° 8,5 Tl. Schwefelammon und Zinkstaub reduzieren die Verbindung zu Hydrazobenzol, Zinnchlorür und Salzsäure zu Benzidin, wobei als Nebenprodukt wenig Diphenylin entsteht

Zur technischen Darstellung eignet sich am besten das Verfahren von *t Meer,* bei dem man Nitrobenzol mit Eisen bei Gegenwart von Natronlauge reduziert (*D. R. P* 138496). Man beschickt einen gußeisernen, mit kräftigem Rührwerk versehenen Kessel mit 123 Tl Nitrobenzol und 30 Tl. 60%iger Natronlauge, erhitzt unter Rückfluß auf 125° und trägt allmählich 400 Tl. fein gemahlene Gußeisenspäne, die man vorher mit 60%iger Natronlauge bei 120° angeätzt hat, unter stetem Rühren ein Darauf erhitzt man noch 3^h auf 125°, läßt dann auf 75° abkühlen und extrahiert mit 300 Tl Benzol Die Extraktion wird noch 3mal wiederholt. Die feuchte Benzollösung wird durch Einleiten von CO_2 von Natriumhydroxyd befreit und dann abdestilliert. Ausbeute quantitativ.

Abänderungsvorschläge betreffen ausschließlich die Wahl des Reduktionsmittels *M L B* wenden den bei der Anilindarstellung entstehenden Eisenschlamm an (*D R P* 245081) und erzielen eine Ausbeute von 80% d Th, *Bayer* Eisenkies (*D R. P* 204653), *Griesheim* Cellulose, Sägemehl, Melasse u s w (*D R P* 225245, 228722) Reduktion des Nitrobenzols mit molekularem Wasserstoff bei Gegenwart eines Katalysators (Wismut) O W BROWN und C O HENKE, *A P.* 1451489

Die elektrolytische Gewinnung von Azobenzol gelingt außerordentlich glatt (W LÖB, *B* 33, 2329 [1900], *M L B, D R P* 141535, *Ciba, D R. P* 297019) und liefert fast quantitative Ausbeuten Ein eisernes, im Ölbad montiertes, mit Rückflußkühler versehenes Gefäß dient als Zelle und wird selbst zur Kathode gemacht Als Anode dient ein durch den Deckel isoliert geführter, sehr rasch rotierender eiserner Schneckenrührer. Die Füllung beträgt 100 *kg* Nitrobenzol, 500 *kg* Natronlauge (40 – 50° *Bé*), die Temperatur im Ölbad 120 – 125°, im Innern 105 – 110° Man elektrolysiert, bis alles Nitrobenzol verschwunden ist Das geschmolzene Azobenzol enthält neben Spuren von Azoxybenzol und Anilin sehr wenig Hydrazobenzol und kann leicht von der Lauge, die wieder benutzt wird, getrennt werden S auch *Bayer, D R. P.* 121899, 121900 und *Wülfing, D. R P* 100234

Azobenzol bzw. Hydrazobenzol dienen zur Herstellung von Benzidin

Hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH-NH \cdot C_6H_5$, aus Alkohol unter Zusatz von etwas Ammonsulfid umkrystallisiert, bildet farblose, bei 126° schmelzende Blättchen Sie sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei der Destillation liefert die Verbindung Azobenzol und Anilin, bei der Oxydation Azobenzol. Sie dient hauptsächlich als Ausgangsmaterial für Benzidin. Die Gewinnung kann durch alkalische Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub erfolgen (G. TEICHMANN, *Ztschr. angew. Chem* 6, 67 [1893]; E. ERDMANN, ebenda 6, 163 [1893]) Diese verläuft am glattesten bei Gegenwart von Alkohol, welcher die Reaktion mildert und gleichmäßiger gestaltet. Die Menge des Zinkstaubs richtet sich wesentlich nach seiner

Beschaffenheit; seine gröberen Teilchen werden nicht ausgenutzt. Zinkschwamm wird von *Griesheim* (*D. R. P.* 288 413) empfohlen.

Zweckmäßig ist es, vom Azobenzol auszugehen, das man, wie oben beschrieben, gewonnen hat. Man erwärmt 91 Tl. Azobenzol mit 250 Tl. Alkohol und 200 Tl 30%iger Natronlauge auf 45° und trägt allmählich 220–250 Tl. Zinkstaub ein, die Temperatur von 60° nicht überschreitend. Sobald die Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt ist, saugt man rasch ab, kocht den Zinkschlamm noch mit 100 Tl. 90%igem Alkohol aus und wiederholt die Extraktion nochmals. Die obere Schicht der vereinigten Filtrate wird abgehoben, mit Kohlendioxyd gesättigt, filtriert und durch Destillation von Alkohol befreit Aus dem Rückstand fällt man durch Zusatz von 200 Tl Wasser das Hydrazobenzol aus. Ausbeute quantitativ.

Billiger stellt sich die Reduktion mit Eisen und Natronlauge nach dem *D R. P.* 138 496 von *t Meer*. Auch hier ist es empfehlenswert, nicht vom Nitrobenzol, sondern von fertigem Azobenzol auszugehen, weil sich das Hydrazobenzol von den großen Mengen Eisenschlamm schwer trennen läßt. FIERZ (s. Literatur) verfährt derart, daß er nach erfolgter Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol (s o.) 300 Tl Benzol hinzugibt, die Temperatur auf 80° erniedrigt und 50 Tl. *NaOH* von 60% und 200 Tl Eisenspähne hinzufügt. Die Reduktion ist beendigt, wenn die Benzollösung farblos geworden ist

In Fabriken, die Schwefelwasserstoff als Abfallprodukt zur Verfügung haben, ist auch seine Verwendung als Reduktionsmittel ev. möglich, jedoch wird die restlose Wiedergewinnung des Ammoniaks die Methode verteuern. Man löst 91 Tl. Azobenzol in 250 Tl Alkohol, gibt 250 Tl. 20%iges Ammoniak hinzu und leitet in die Suspension einen schnellen Strom des Gases ein. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazobenzol (92 Tl) aus.

Schließlich sei erwähnt, daß man Nitrobenzol auch elektrolytisch vorteilhaft zu Hydrazobenzol reduzieren kann (W. LÖB, *D R. P* 116 467, 122 046, *B.* **33**, 2329 [1900]; *Wülfing*, *D R. P* 100 234; *Bayer*, *D. R. P.* 121 899, 121 900; F DARMSTÄDTER, *D R P.* 181 116, 189 312, 196 979, *Ciba*, *D. R P.* 297 019; E BRUNNER, *E P.* 147 541) Im kleinen verwendet man eine Lösung von 20 Tl. Nitrobenzol und 5 Tl Natriumacetat in 160 *Vol-Tl* Alkohol und 30–40 Tl Wasser, mit der der Kathodenraum beschickt wird. In den Anodenraum kommt eine *konz.* wässerige Sodalösung. Die Anode besteht aus einer gut oxydierten Bleiplatte, die Kathode aus einem Nickeldrahtnetz Als Diaphragma dient eine poröse Tonzelle. Man erhitzt die Nitrobenzollösung zum Sieden und schickt einen Strom von 15–17 *Amp* hindurch. Sobald an der Kathode eine lebhafte Wasserstoffentwicklung beginnt, elektrolysiert man noch einige Zeit bei geringerer Stromdichte. Schließlich filtriert man heiß und kann die entstandene Hydrazobenzollösung durch einen Luftstrom zu Azobenzol oxydieren. Die Ausbeute an letzterem beträgt dann 95% d Th. Vgl. auch über die technische Durchführung Benzidin Bd **II**, 221 Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator THE NEWPORT COMPANY, *A. P.* 1 589 936.

Von den Derivaten des Azobenzols hat besonders das ***p-Amino-azobenzol*** nebst seinen Sulfosäuren technisches Interesse Die Base bildet orangegelbe, blau schimmernde, rhombische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), feine gelbe Nadeln (aus Benzol), die 1 *Mol* Krystallbenzol enthalten Die Verbindung schmilzt bei 127,4° und siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sie ist sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Äther und heißem Alkohol. Bei der Reduktion mit Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure entsteht ein Gemisch von Anilin und p-Phenylendiamin, bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die in bekannter Weise mit aromatischen Aminen und mit Phenolen gekuppelt werden kann, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid das bei 143° schmelzende Acetylaminoazobenzol. *Konz.* Schwefelsäure löst Aminoazobenzol mit brauner Farbe auf Rauchende Schwefelsäure liefert eine Mono- und eine Disulfosäure Aminoazobenzol ist eine schwache Base, deren Salze in Lösung rot, in festem Zustande meist stahlblau gefärbt, durch Wasser dissoziiert werden, aber aus angesäuertem Wasser leicht umkrystallisiert werden können Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_3Cl$, ist wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich Es bildet ziemlich lange, blauviolette Nadeln. Erhitzt man das Salz mit Anilin auf etwa 160° oder höher, so findet eine äußerst komplizierte Reaktion statt, in der neben Azophenin, p-Phenylendiamin, p,p-Diaminodiphenylamin eine Reihe von Indulinen gebildet werden (O. FISCHER und E. HEPP, *Ztschr. Farbenind* **1**, 457 [1902]).

Zur Darstellung im großen geht man entweder vom Diazoaminobenzol oder direkt vom Anilin aus (W STADEL und H. BAUER, *B.* **19**, 1954 [1886]; FR. GRÄSSLER, *D. R P.* 4186)

50 Tl Anilin werden in 15 Tl. *konz* Schwefelsäure und etwa 1500 Tl Wasser gelöst. Wenn diese Lösung eine Temperatur von 27° besitzt, wird sie unter Umrühren mit einer Lösung von 18 Tl. Nitrit vermischt, wobei man durch Eintragen von Eis Sorge trägt, daß die Temperatur etwa 15' bei 27° bleibt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Diazoaminobenzol wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet Die Ausbeute beträgt 97–98% Nach einer andern Vorschrift erhält man aus 47 *kg* Anilin, 28 *kg* Salzsäure (20° *Bé*) und 17 *kg* Nitrit 44–45 *kg* Diazoaminobenzol Dieses wird mit 10%

Anilinchlorhydrat zusammen in der doppelten bis 3fachen Gewichtsmenge Anilin gelost. Man erwarmt etwa 1^h lang auf hochstens 40° und laßt dann zur Vollendung der Umlagerung noch 24^h bei Zimmertemperatur stehen. Man gibt nun entweder die zur Bindung des freien Anilins erforderliche Menge Salzsaure unter Vermeidung betrachtlicher Temperaturerhohung zu und scheidet so das Aminoazobenzol rein ab oder versetzt mit so viel Salzsaure ohne besondere Vorsicht, daß beide Basen gebunden werden. Beim Erkalten krystallisiert dann das Aminoazobenzolchlorhydrat in nahezu theoretischer Menge aus Nach dem zweiten Verfahren lost man (1 *Mol*) Anilinchlorhydrat in (5 – 6 *Mol*) Anilin, laßt bei 30 – 40° eine *konz* Losung von (etwas weniger als 1 *Mol.*) Nitrit zulaufen, erwarmt 1 2^h auf 40° und behandelt die Mischung nach 12stundigem Stehen mit Salzsaure u s w.

Aminoazobenzolchlorhydrat und -oxalat wurden früher als Anilingelb – zuerst von SIMPSON, MAULE und NICHOLSON – in den Handel gebracht. Da der Farbstoff sich schon beim Dämpfen der damit bedruckten oder gefarbten Zeuge verflüchtigt, so wird er heute nicht mehr in der Färberei angewendet. Unter dem Namen Spritgelb dient er zum Färben von Fetten und Käse, da er ungiftig ist, und von Spritlacken. In großen Mengen wird er zur Darstellung seiner Sulfosäuren, von Disazofarbstoffen (Tuchrot G) und Indulinen verbraucht.

p-Dimethylamino-azobenzol, Benzolazodimethylanilin, krystallisiert in goldgelben Blättchen vom *Schmelzp.* 117° und destilliert beim Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt. Bei der Sulfurierung geht es in eine Sulfosäure, Methylorange, über Das Chlorhydrat bildet purpurrote Nadeln. Der von P. GRIESS (*B* **10**, 528 [1877]) entdeckte Körper wird durch Kupplung von Diazobenzolchlorid mit Dimethylanilin in üblicher Weise dargestellt (G. BERJU, *B.* **17**, 1402 [1884], R. MOHLAU, *B* **17**, 1490 [1884]). Die Verbindung dient als „Buttergelb" zum Farben von Butter, Kunstbutter u. s w. Sie wird auch zum Färben von Acetatseide empfohlen (*Cassella, F. P.* 584 707 [1924]).

$$C_6H_5-N=N-\langle\rangle-N(CH_3)_2$$

Diamino-azobenzol s. Chrysoidin.

Triamino-azobenzol s. Bismarckbraun.

p-Amino-azobenzol-p-sulfosäure (FR GRASSLER, *D R.P.* 4186, 7094, P GRIESS, *B.* 15, 2184 [1882]) krystallisiert mit $1^1/_2$ *Mol* Wasser in gelblichweißen, mikroskopischen Nädelchen, die beim Erhitzen verkohlen 100 Tl Wasser losen bei 22° 0,0144 Tl. Sie ist in Ather, Alkohol und Chloroform fast unloslich Bei der Reduktion gibt sie Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin, bei der Behandlung mit salpetriger Saure eine Diazoverbindung, die in hellgelben Nadelchen krystallisiert, fast unloslich in Wasser und Alkohol ist, beim Erhitzen lebhaft verpufft und in bekannter Weise Azofarbstoffe liefert Das Ammonsalz krystallisiert in glanzenden, orangegelben Blattchen oder buschelformig vereinigten Nadeln, das leicht losliche Natriumsalz in Nadeln

$$NH_2\langle\rangle-N=N-\langle\rangle SO_3H$$

Die Sulfosaure entsteht durch Kupplung von Diazobenzolsulfosaure mit Anilin in sehr schlechter Ausbeute, weil sich die Komponenten zum großten Teil zu Sulfanilsaure und Diazobenzol umsetzen Man stellt sie deshalb durch Sulfurierung von Aminoazobenzol dar In einem großen gußeisernen Kessel mit mechanischem Ruhrwerk werden 130 *kg* Monohydrat auf 60° erhitzt und 25 *kg* gut getrocknete und fein pulverisierte Base eingetragen Man muß mit jedem Zusatz warten, bis der vorhergehende in Losung gegangen ist Das Eintragen dauert gewohnlich 2^h Dann erhitzt man die Masse langsam auf 105° und erhalt sie so lange bei dieser Temperatur, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in verdunntem Ammoniak klar lost Der Schmelzprozeß dauert im allgemeinen $3-4^h$ Der Kesselinhalt wird dann in 400 *l* Wasser eingetragen Nach dem Erkalten preßt man die abgeschiedene Sulfosaure ab, suspendiert sie in 400 – 500 *l* Wasser und fuhrt sie durch langeres Kochen mit Kalkmilch in das Kalksalz uber Aus diesem erhalt man durch Umsetzung mit Soda eine Losung des Natriumsalzes, die man eindampft, bis eine Probe nach dem Erkalten sofort erstarrt Die Ausbeute betragt 110% Die Mutterlaugen enthalten hauptsachlich Aminoazobenzoldisulfosaure und dienen zur Herstellung von Sauregelb (Echtgelb)

Aminoazobenzolsulfosaure dient zur Herstellung von Croceinscharlach und anderen Azofarbstoffen Sie ist ein Bestandteil des Sauregelbs (s. u)

p-Dimethylamino-azobenzol-p-sulfosäure s Methylorange

Amino-azobenzol-disulfosäure (FR GRASSLER, *D. R. P.* 4186, 7094; R. KRUGENER, *D. R. P* 16482, P GRIESS, *B.* 15, 2187 [1882]), krystallisiert in stark glänzenden, violetten Nadeln, die sehr leicht von heißem, ziemlich schwer von

$$SO_3H\langle\rangle-N=N-\langle\rangle NH_2 \quad (SO_3H)$$

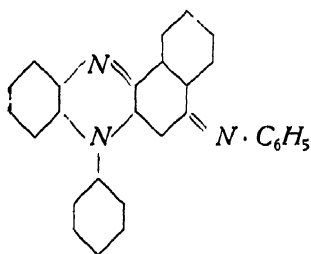
kaltem Wasser aufgenommen werden und an der Luft langsam zu einem braunvioletten Pulver verwittern. In Alkohol sind sie löslich, in Äther nicht. Bei der Reduktion liefert die Verbindung Sulfanilsäure und Diaminobenzolsulfosäure. Sie ist leicht diazotierbar. Wolle färbt sie aus saurer Lösung mit der gelben Farbe ihrer Salze an.

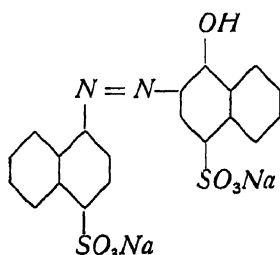
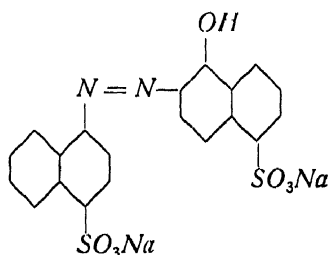
50 *kg* schwefelsaures oder besser 47 *kg* salzsaures Aminoazobenzol werden unter Kuhlung langsam in 230 *kg* rauchende Schwefelsaure von 14% SO_3-Gehalt eingetragen. Die Mischung wird dann so lange auf 60–70° erwarmt, bis sich eine Probe klar in Wasser lost. Man verdünnt darauf mit Wasser und neutralisiert mit Atznatron. Man kann auch (nach GRIESS) von der Aminoazobenzolsulfosäure ausgehen und 1 Tl derselben mit 4 Tl rauchender Schwefelsäure so lange auf 100° erhitzen, bis Wasser in einer Probe keine feste Substanz mehr ausscheidet. Man verdunnt dann das Reaktionsgemisch mit 2 Tl. Wasser und starker Salzsaure, um die Disulfosäure auszufallen Sie wird zur Reinigung nochmals in Wasser gelost und mit Salzsäure ausgeschieden.

Aminoazobenzoldisulfosäure dient zur Herstellung von Biebricher Scharlach. Ihr Natriumsalz $C_{12}H_9N_3(SO_3Na)_2$ ist der Hauptbestandteil des Säuregelbs. Daneben enthält dieses noch etwas aminoazobenzolmonosulfosaures Natrium. Der Farbstoff, welcher auch als Säuregelb AT, G, R, T, TD, CH, Echtgelb O, G, GR, S, Echtgelb grünlich, Solidgelb BO, B, Neugelb L, Jaune SS, Jaune à l'acide, in den Handel kommt, wird nach dem GRASSLERschen Verfahren durch Erwärmen von 1 Tl. Aminoazobenzol mit 3–5 Tl. stark rauchender Schwefelsäure bei einer 90–100° nicht überschreitenden Temperatur erhalten. Er färbt Wolle und Seide gelb, wird aber selten für sich allein, sondern mehr zur Erzielung von Mischfarben an Stelle von Curcuma oder Gelbholz angewendet. Man mischt ihn mit Echtrot, Fuchsin S, Indigocarmin u. s w Für Baumwolle eignet er sich nicht.

Literatur: FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie 3 Aufl, Berlin 1924

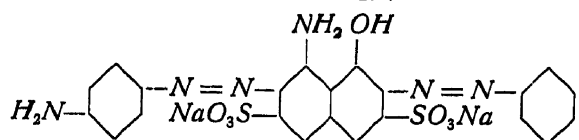
G. Cohn

Azocarmin G (*I. G.*), saurer Azinfarbstoff, dargestellt durch Verschmelzen von Anilin-azo-α-naphthylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin zum nebenstehenden Phenylrosindulin, Sulfurieren und Uberführen in das Dinatriumsalz *D. R P.* 45370, *Friedländer* 2, 202 Goldglanzende rote Paste, in Wasser schwer loslich, egalisiert vorzuglich auf Wolle und Seide, licht- und saureecht, färbt Baumwolleffekte nicht an Die Marke B ist ein rotbraunes Pulver, dargestellt durch Einfuhrung dreier Sulfogruppen in das Azocarmin G mittels rauchender Schwefelsäure (*D. R. P.* 58601 [1890], *Friedlander* 3, 329) und Überfuhrung in das einfach saure Natriumsalz. $C_{28}H_{17}N_3S_3O_9Na_2$ *Ristenpart.*

Azocerise M (*I G*), saurer Farbstoff für Wolle. *Ristenpart*

Azochromblau (*I G.*) sind beizenziehende Azofarbstoffe, die Wolle rot anfarben und mit Bichromat zu Blau entwickelt werden (*D R P* 66838 und 67240, *Friedlander* 3, 791 und 793)

Im Handel sind die Marken A und T [1905], sowie Azochromblau B, das alte Echtrot VR [*Bayer*], aus Naphthionsäure und 1-Naphthol-5-sulfosäure, Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol mit blauroter Farbe loslich, gibt mit Chrom entwickelt ein Marineblau von guter Licht-, Walk- und Dekaturechtheit, das Baumwolleffekte weiß laßt.

R ist Azosäurerubin R aus Naphthionsäure und Naphtholsulfosäure NW, dargestellt nach *D. R. P.* 26012 [1883] (*Friedländer* 1, 391). Die chromentwickelte Färbung auf Wolle ist violettblau. Die Farbung egalisiert schwierig, läßt Baumwolle fast weiß, Seide ganz weiß und ist sehr reib-, licht-, carbonisier- und schwefelecht. *Ristenpart.*

Azochromin (*Geigy*) ist ein Beizenfarbstoff für Chromdruck. *Ristenpart*

$H_2N-\langle\rangle-N=N-\langle\rangle\langle\rangle(NH_2,OH; NaO_3S-, -SO_3Na)-N=N-\langle\rangle$

Azodunkelgrün A (*Geigy*) [1909], saurer Azofarbstoff, entsteht nach *Fierz*, 131, durch Reduktion von Agalmaschwarz 10 B mit Natriumsulfid bei 25°, färbt ein gut egalisierendes Grünschwarz auf Wolle, das besonders zum Abtönen von Blauholzschwarz und -violett verwendet wird. *Ristenpart*

Azoechtblau B, BD, BR (*I. G.*) [1911], saure Azofarbstoffe, färben ein licht- und wasserechtes Marine- und Dunkelblau auf Wolle Gern für Damenkonfektionsstoffe sowie in der Hut- und Garnfärberei verwendet. *Ristenpart*

Azoechtviolett 2 R (*I. G.*) [1911], saurer Azofarbstoff, färbt Wolle und Seide gut gleich, sehr licht- und alkaliecht. *Ristenpart.*

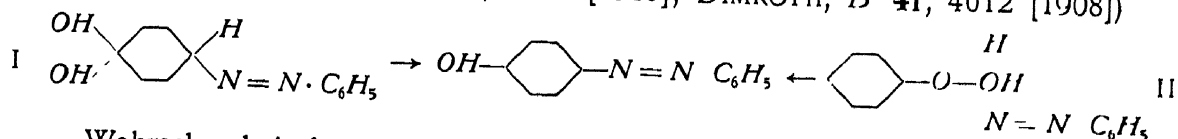
Azofarbstoffe sind aromatische Verbindungen, welche die chromophore Azogruppe $-N=N-$ in Verbindung mit einem, meist zwei aromatischen Resten (Benzol, Naphthalin) enthalten. Sie besitzen ferner salzbildende, auxochrome Gruppen wie Hydroxyl- und Aminogruppen. Die Auxochrome OH und NH_2 haben zugleich eine stark farbvertiefende Wirkung, die auch alle anderen Substituenten wie NO_2, CH_3, Halogen, $-CH=CH-$, SO_3H, CO_2H, allerdings in weit geringerem Maße, zeigen.

Die technisch überaus einfachen und bequemen Darstellungsmethoden dieser Verbindungen, die Möglichkeit, außerordentlich leicht zahlreiche Vertreter dieser Farbstoffklasse herzustellen, war die Veranlassung, daß diese Gruppe seitens der Farbenindustrie ganz besonders eingehend bearbeitet wurde und daß es fast mehr technisch brauchbare Azofarbstoffe gibt, als alle anderen Farbstoffklassen zusammen aufweisen.

Die Azofarbstoffe werden erhalten durch die sog. Kupplungsreaktion, d h Kombination von Diazoniumverbindungen mit den verschiedensten Phenolen, aromatischen Aminen, seltener mit heterocyclischen und aliphatischen Verbindungen Daneben sind noch zwei technische Darstellungsmethoden von einiger Bedeutung, nämlich die Kondensation von Arylhydrazinen mit Diketonen (Tartrazin) und die Oxydation eines Amines mit Natriumhypochlorit (Naphthamingelb)

Die Herstellung der Diazoniumverbindungen aus den technisch wichtigen Mono- und Diaminen, deren Sulfosauren u. s w ist unter Berücksichtigung der verschiedenartigen Methoden unter Diazotieren beschrieben Das Theoretische über Diazoniumverbindungen, ihre Eigenschaften und Umsetzungen unter Diazoverbindungen (s d)

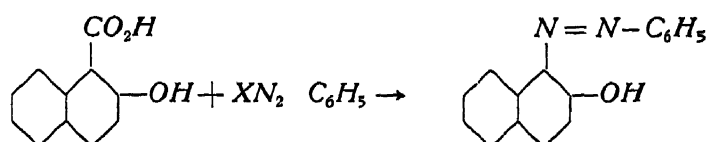
Hier soll nur die technisch wichtigste Reaktion der Diazoverbindungen, die Kupplung mit aromatischen Phenolen und Aminen und deren Derivaten, etwas eingehender besprochen werden Wie diese Kupplung vor sich geht, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Tatsache ist, daß sich zuerst eine Additionsverbindung bildet, die sich darauf in den Azofarbstoff umlagert. Diese Additionsverbindung ist ein Anlagerungsprodukt an die aktivierte konjugierte (bei p-Kupplung) Doppelbindung (I) (K. H. MEYER, *B.* 52, 1468 [1919]; *B.* 54, 2283 [1921]) oder an den O oder N des Substituenten (II.) (KARRER, *B.* 48, 1398 [1915], DIMROTH, *B* 41, 4012 [1908])

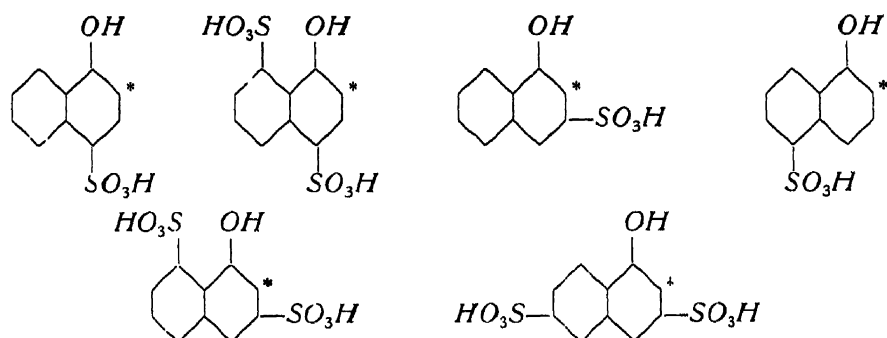
$$\text{I}\quad (OH)(OH)C_6H_4(H)-N=N\cdot C_6H_5 \rightarrow OH-C_6H_4-N=N\,C_6H_5 \leftarrow C_6H_5-O(N=N\,C_6H_5)-OH\quad\text{II}$$

Wahrscheinlich ist, wie K. H. MEYER sagt, daß beide Reaktionen auftreten und bedingt sind durch die Wahl der Komponenten.

Die Kupplung ist abhängig einerseits von dem verwendeten Phenol oder Amin, andererseits vom Diazokörper und der Konstitution der Diazogruppe. Wie unter Diazoverbindungen (s. d) erwahnt ist, kuppelt nur die normale Diazoverbindung

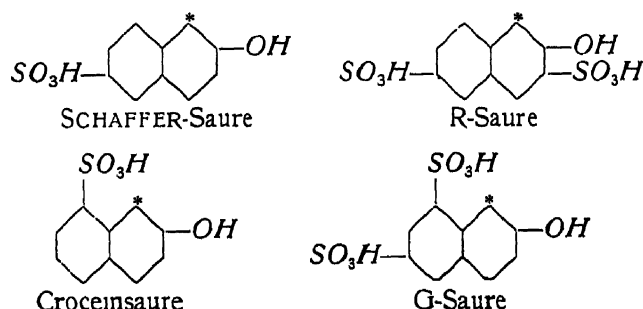
leicht, die Reaktionsfähigkeit wird noch gesteigert durch negative Substituenten im Kern (Nitro-, Chlor-nitraniline u. s. w.). Andere Diazoverbindungen wieder, wie diazotierte o-Aminophenole, d. h. die Chinondiazide, kuppeln nur träge; oft muß unter ganz besonderen Bedingungen und bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden.

a) Die Kupplung mit einem Phenol (Naphthol) erfolgt in sodaalkalischer, ammoniakalischer oder natronalkalischer Lösung, seltener in saurer Suspension. Sie verläuft meist schnell und quantitativ und dient dann auch zur Analyse. Die Diazogruppe tritt im allgemeinen in p-Stellung zu einer vorhandenen *OH*-Gruppe ein, ist diese besetzt, in o-Stellung, ist auch diese besetzt, so erfolgt überhaupt keine Kombination, oder es wird der p(o-)ständige Substituent verdrängt.

CO_2H — $OH + XN_2 \; C_6H_5 \rightarrow$ $N=N-C_6H_5$ — OH

Es ist auch möglich, ein Phenol mit mehreren Diazoverbindungen zu kuppeln. So gibt das einfache Phenol mit energisch reagierenden Diazoverbindungen leicht einen Trisazofarbstoff (2,4,6), α-Naphthol ein Disazoderivat (2,4). Stark beeinflußt wird die Kupplung durch Substituenten; negative Gruppen wirken ihr entgegen, positive, besonders in m-Stellung erhöhen die Reaktionsfähigkeit, z. B kuppelt Salicylsäure schlecht, m-Kresotinsaure ziemlich gut. Von besonderer Wichtigkeit ist dieses Verhalten in der Naphthalinreihe.

α-Naphthol kuppelt mit wenigen Ausnahmen in p-Stellung (nur die Kombination mit 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure und deren Nitroderivat, Eriochromschwarz T, sind o-Oxyazofarbstoffe). Anwesenheit von Sulfogruppen in 3- und 5-Stellung bewirkt, daß die Diazoverbindung in o-Stellung zum Auxochrom eintritt (nur derartige Farbstoffe sind wegen ihrer Alkaliechtheit technisch brauchbar), wenn nur unsubstituierte oder positiv substituierte diazotierte Basen in Anwendung kommen, mit negativ substituierten erfolgt neben o- auch p-, oft nur p-Kupplung Nachstehend einige Beispiele, wobei die Kupplung an der mit * bezeichneten Stelle erfolgt.

ß-Naphthol und Derivate kuppeln immer in 1-Stellung, ist sie besetzt, so gilt das oben Gesagte Eine Sulfogruppe in 8 wirkt hindernd So reagieren SCHAFFER-Saure und R-Säure leicht, während Crocein- und G-Saure schwerer kombiniert werden konnen.

SCHAFFER-Saure R-Saure

Croceinsaure G-Saure

Interessant ist auch das Verhalten der Polyhydroxyderivate. Brenzcatechin, Pyrogallol kuppeln nur schwer, leicht aber Resorcin und Dioxynaphthaline Letztere lassen sich ohne Schwierigkeiten 2mal kombinieren, mit Vorteil zuerst essigsauer, dann alkalisch, oft entstehen Gemische

$N_2 \cdot C_6H_5$ — $N_2\ C_6H_5$ — neben — $N_2 \cdot C_6H_5$

—OH → —OH → —OH —$N_2C_6H_5$ — $C_6H_5\ N_2$— —OH

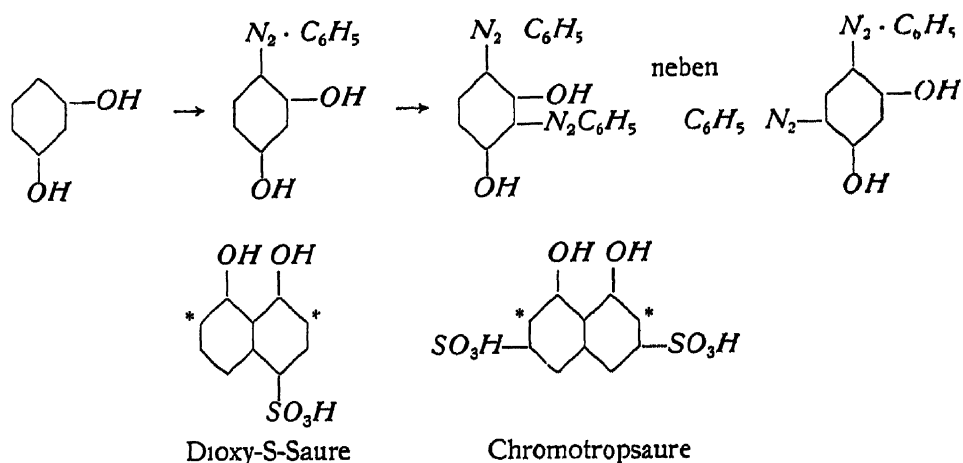
OH OH OH OH

OH OH — OH OH

* * — * *

SO_3H— —SO_3H

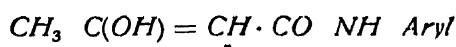
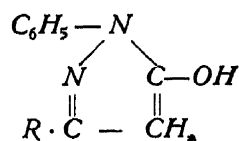
SO_3H

Dioxy-S-Saure — Chromotropsaure

Es bleiben noch die viel verwendeten hydroxylhaltigen heterocyclischen und aliphatischen Kupplungskomponenten zu erwähnen· die Phenylpyrazolonderivate und die Acetessigarylide.

$C_6H_5 — N$

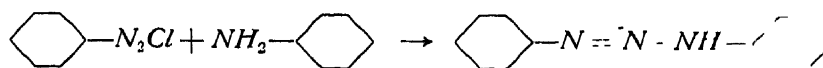
N C—OH

R · C — CH_*

$CH_3\ C(OH) = \underset{*}{CH} \cdot CO\ NH\ Aryl$

Bei der Kupplung mit o- und p-Nitrophenol, ferner mit G-Saure, beobachtet man oft die Bildung von Diazoathern, NO_2—⬡—$O - N = NR$, es sind stabile unerwunschte Verbindungen, die sich nur schwer umlagern oder spalten lassen

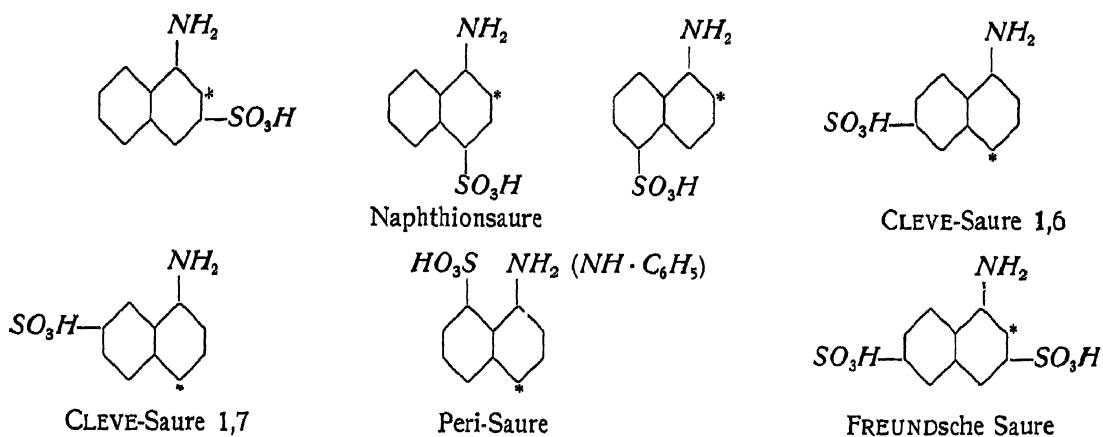
b) Die Kupplung mit Aminen erfolgt in neutraler, essigsaurer, seltener in schwach mineralsaurer Losung oder Suspension, zum Teil nach den gleichen Gesetzmaßigkeiten wie bei den Oxyderivaten Vor allem aber sind hier zwei wichtige Reaktionsmöglichkeiten zu berücksichtigen. die Bildung von Diazoaminoverbindungen und die Ubertragung der Diazogruppe

So erhalt man beim Kuppeln von Diazokorpern mit den einfachen Aminen wie Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin u s. w stets Diazoaminoverbindungen. Zum Beispiel

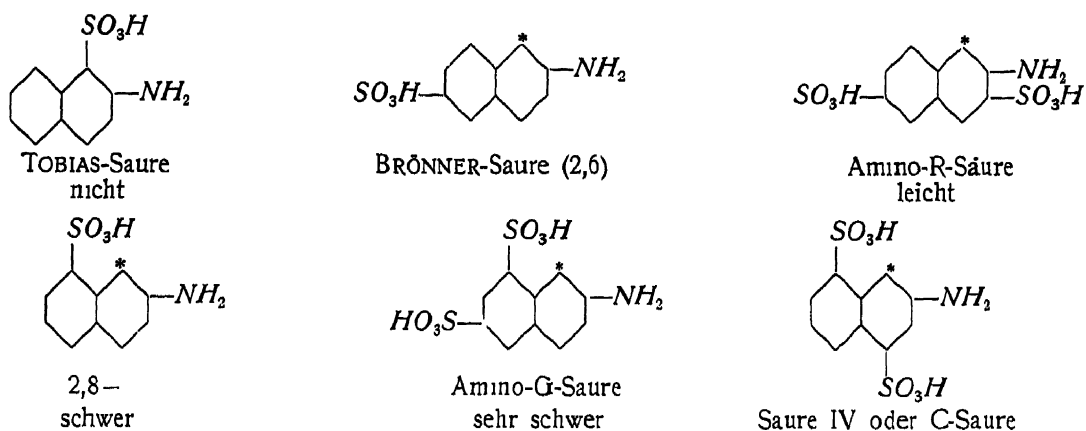
$$C_6H_5—N_2Cl + NH_2—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—N = N - NH—C_6H_5$$

Das Diazoaminobenzol lagert sich beim Erwärmen mit Anilin und Anilinsalz auf 40⁰ in Aminoazobenzol (S 21) um Diese Diazoaminokorper bilden sich so leicht, daß sie schon beim Diazotieren entstehen, wenn nicht ein Uberschuß an Mineralsaure ($^1/_2$—1 *Mol.*) vorhanden ist Zur Kupplung solcher Amine verwendet man darum einen Kunstgriff, man fuhrt sie zuerst in die ω-Sulfosauren, Sulfaminsauren oder Sulfanilide über, kuppelt diese und verseift nachträglich.

m-Toluidin, p-Xylidin und m-Amino-p-kresolather lassen sich dagegen leicht kombinieren (m-Substituent!) In der Naphthalinreihe bilden sich Diazoaminoverbindungen schon schwerer α-Naphthylamin kuppelt in p-Stellung, Sulfogruppen in 3 und 5 dirigieren in o-Stellung zum Auxochrom, u zw. die 3-Sulfogruppe stärker als die 5-Gruppe, beide mehr als bei den entsprechenden Naphtholderivaten (s d), doch ist die Orientierung wiederum abhangig vom Substitutionscharakter der Diazokomponente

NH_2 / SO_3H · Naphthionsaure · CLEVE-Saure 1,6

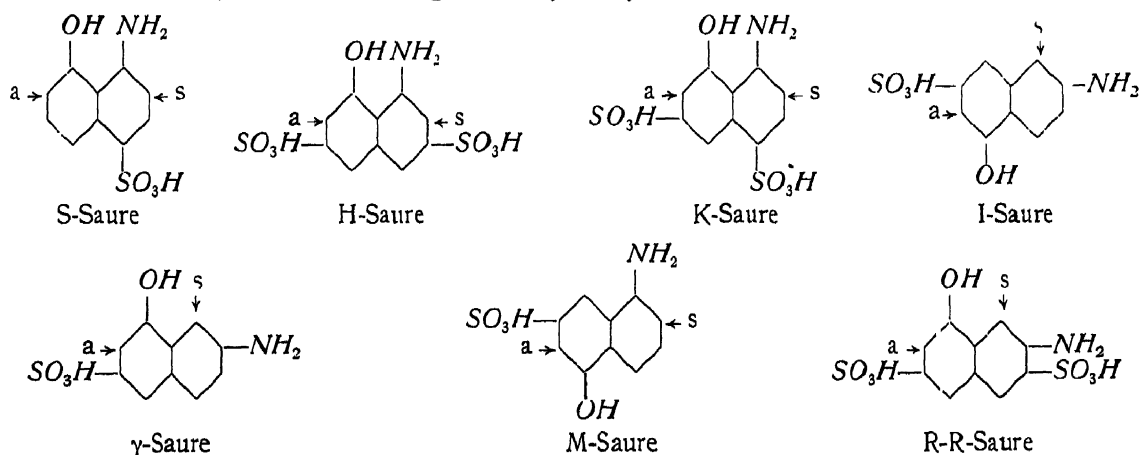
CLEVE-Saure 1,7 · Peri-Saure (HO_3S, NH_2 ($NH \cdot C_6H_5$)) · FREUNDsche Saure

β-Naphthylamin und Derivate kuppeln nur in 1-Stellung, eine Sulfogruppe in 8 wirkt hindernd.

TOBIAS-Saure nicht · BRÖNNER-Saure (2,6) · Amino-R-Säure leicht

2,8– schwer · Amino-G-Saure sehr schwer · Saure IV oder C-Saure

Die Diaminoverbindungen wie m-Phenylendiamin, Diaminonaphthaline und deren Sulfosauren verhalten sich ganz analog den entsprechenden Dioxyderivaten. Sie lassen sich je nach den Bedingungen 1- oder 2mal kuppeln Wie oben erwahnt, kann bei Kupplungen vor allem mit einfachen Aminen die Diazogruppe wandern So entsteht bei Kombinationen von diazotierter Sulfanilsaure mit Anilin Sulfanilsaure und Phenyldiazoniumchlorid, ebenso aus p-Toluidin und diazotiertem p-Nitranilin p-Nitranilin und Tolyldiazoniumchlorid

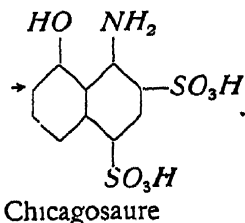
c) Kupplung mit Aminonaphtholen (Aminophenolen) o-, m- und p-Aminophenole kuppeln schlecht und sind technisch nicht wichtig, dagegen ist interessant die Kupplung mit m-Amino-p-kresol (1-CH_3, 4-OH, 3-NH_2), die in neutraler Losung bei Gegenwart von Thiosulfat vor sich geht (Eriochrom-Verdon) Vor allem aber sind die Aminonaphthole bzw deren Sulfosäuren von großer Bedeutung, sie sind die Bausteine einer unübersehbaren Zahl von Azofarbstoffen Sie konnen fast ohne Ausnahme auf zwei verschiedene Arten gekuppelt werden, essigsauer (H-Saure mineralsauer) in o-Stellung zur NH_2-Gruppe, alkalisch (Na_2CO_3, seltener $NaOH$) in o-Stellung zum Hydroxyl

S-Saure · H-Saure · K-Saure · I-Saure

γ-Saure · M-Saure · R-R-Saure

Die S-, H-, K- und I-Säure lassen sich in Disazofarbstoffe überführen, unter der Voraussetzung, daß zuerst sauer, dann alkalisch gekuppelt wird, während die γ-, M- und R-R-Säure (auch Sulfo-γ-Säure genannt) sich nur einmal sauer oder alkalisch kombinieren.

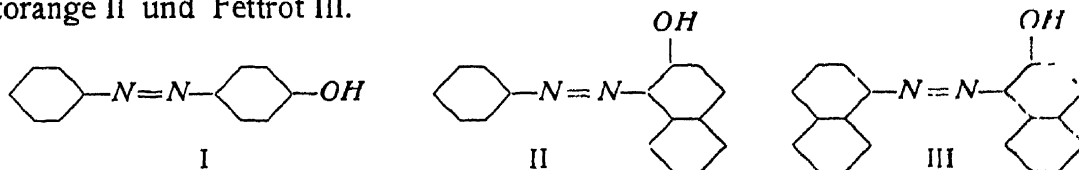
Die Chicagosäure kuppelt selbstverständlich nur einmal, die 1,2-Amino-naphthol-4-sulfosäure überhaupt nicht.

HO NH₂ — SO_3H — SO_3H

Chicagosäure

Unsubstituierte Aminonaphthole verhalten sich analog den Diamino- und Dioxynaphthalinen.

Konstitution und Eigenschaften. Die Tatsache, daß durch Kupplung von Diazobenzol mit β-Naphthol und durch Kondensation von Phenylhydrazin mit β-Naphthochinon der identische Körper entsteht, ergibt für die Azofarbstoffe zwei mögliche Konstitutionsformeln. Versuche, diese Frage zu lösen, waren ergebnislos, weil allzuleicht Umlagerungen eintreten Jedoch sprechen viele Eigenschaften für die heute allgemein angenommene Azoform.

Durch Einführung mehrerer Azogruppen in ein Farbstoffmolekül vertieft sich die Farbe, und die Stärke nimmt zu. Ebenso zeigt eine Erhöhung des Molekulargewichtes (durch den Kern) farbvertiefende Wirkung. Man vergleiche Fettgelb I, Fettorange II und Fettrot III.

$-N=N-$ $-OH$ (I) $-N=N-$ OH (II) $-N=N-$ OH (III)

Vor allem aber sind die Substituenten wichtig Sie bestimmen den sauren, basischen oder Beizencharakter eines Farbstoffes, sie sind maßgebend für die Echtheitseigenschaften So sind o-Oxyazofarbstoffe meist alkaliecht, o-Sulfoazofarbstoffe sehr lichtecht (vgl. Guineaechtrot) Eine Steigerung der Lichtechtheit zeigen auch die Farbstoffe aus R-Säure zur 1, 3, 6- und 1, 4, 8-Naphtholdisulfosäure Dann bewirken die Substituenten als auxochrome Gruppen Farbvertiefung, stark die OH-, NH_2-, OR-, NHR-, NRR-Gruppen, weniger NO_2-, CH_3-, Cl- und nur schwach SO_3H-, CO_2H-Gruppen.

Zu berücksichtigen ist, daß für die Lichtechtheit die Dispersität und Stärke der Farbstoffe von Bedeutung ist, ebenso spielt die verwendete Textilfaser eine gewisse Rolle, z B ist der Farbstoff Diaminechtrot F, sauer oder nachchromiert auf Wolle gefärbt, echt, direkt auf Baumwolle ziemlich unecht

Die Azofarbstoffe zeigen in *konz* H_2SO_4 charakteristische Lösungsfarben, hervorgerufen durch die Salzbildung der Azogruppe Noch wichtiger für die Identifizierung ist ihre leichte Reduzierbarkeit mit $SnCl_2 + HCl$ oder mit Hydrosulfit neutral, Zinkstaub + NH_3 (ev in Sprit) und $TiCl_3$ (für quantitative Bestimmung der Azogruppen) Die Reduktion der Azofarbstoffe ist auch färberisch von Bedeutung zur Darstellung weißer Ätzartikel

Es hat sich als praktisch erwiesen, Azofarbstoffe im Schema wiederzugeben, z. B. Anilin $\xrightarrow[2]{\text{alkalisch}}$ H-Säure $\xleftarrow[1]{\text{sauer}}$ p-Nitranilin (vgl Naphtholblauschwarz B). Die Pfeilrichtung zeigt den Sinn der Kupplung, die Zahl deren Reihenfolge.

Die Wollfarbstoffe.

Monoazofarbstoffe.

1. Monoazofarbstoffe der Benzolreihe. Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das Aminoazobenzol, $C_6H_5 - N=N - C_6H_4 \cdot NH_2$, das als gelber Wachs- und Spritfarbstoff (Anilingelb) und als Acetatseidenfarbstoff (Azonin R, *Cassella*)

einige Bedeutung hat. Infolge der freien Aminogruppe ist es säureunecht, das salzsaure Salz ist rot. Azonin R ist darum nicht überfärbeecht, wohl aber sehr lichtecht. Gleiche Eigenschaften hat das etwas rötere Aminoazotoluol, Azonin RR. Durch Sulfurierung mit Oleum bis zur Wasserlöslichkeit entsteht aus diesen beiden Produkten Echtgelb G und R, Gemische der Mono- und Disulfosäuren. Beides sind lichtechte und billige Wollfarbstoffe. Die reine Monosulfosäure läßt sich am besten erhalten durch Kuppeln von diazotierter Sulfanilsaure mit Anilin-ω-sulfosäure oder Anilinsulfaminsäure und nachträgliche Verseifung.

Durch Einführung einer zweiten Aminogruppe in das Aminoazobenzol wird die Nuance nach Rotbraun verschoben. Das wichtige basische Chrysoidin, erhalten durch Kuppeln von Anilin (o-Toluidin) mit m-Phenylendiamin (m-Toluylendiamin), wird in allen Zweigen der Textilfärberei, besonders aber als Lederfarbstoff viel verwendet; mit Diazokörpern (p-Nitranilin) nachentwickelt, liefert es waschechte Braun.

Die ähnlichen Farbstoffe Anilin → Resorcin (Sudan G) und Sulfanilsäure → Resorcin (Chrysoin) haben kaum mehr Bedeutung Helianthin oder Orange III, Sulfanilsaure → Dimethylanilin, dient infolge seiner Säureempfindlichkeit als Indicator (Methylorange).

Wichtiger sind die beiden Kombinationen Metanilsäure → Diphenylamin und Sulfanilsäure → Diphenylamin, Metanilgelb, Tropäolin 00 oder Orange IV. Durch Nitrieren des letzteren entsteht das Azogelb, Azoflavin, Citronin, ein wichtiger, saureechter Seiden- und Wollfarbstoff (Aus Aminoazobenzol und Dinitrochlorbenzol mit nachträglicher Sulfurierung läßt sich ein ähnliches Produkt darstellen, Azoflavin FF [*BASF*]). Das Metanilgelb ist dank der Verwendung als Gelbkomponente in Schwarzmischungen und als Papierfarbstoff ein Großprodukt.

Neuerdings sind eine Anzahl meist unloslicher, neutraler gelber bis roter Farbstoffe dieser Reihe für Acetatseide im Handel, sie werden in Emulsion zusammen mit Türkischrotöl, Seife u s w. bei 60—70° aufgefarbt (Cellit-, Cellitazol-, Celliton- und Cellitonecht-Farben [*I. G.*], Cibacet- [*Ciba*], Setacyldirektfarbstoffe [*Geigy*]

2 Benzol-azo-Naphthalinfarbstoffe. Die Anzahl der bekannten und verwendeten Produkte dieser Reihe ist sehr groß, und noch in den letzten Jahren sind neue wichtige Vertreter geschaffen worden Außer Grün sind alle Nuancen von Orange bis Schwarz vorhanden Die Echtheiten sind mäßig bis sehr gut Der Einfachheit halber seien die wichtigsten Farbstoffe in tabellarischer Form wiedergegeben, wobei auch die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution gut ersichtlich sind.

Sulfanilsaure → α-Naphthol = Orange I
Sulfanilsaure → β-Naphthol = Orange II
Anilin → SCHAEFFER-Saure[1] = Brillantorange G
Anilin → G-Saure = Orange G
Anilin → R-Saure = Ponceau G
Anilin → Acetyl-H-Saure = Amidonaphtholrot G (*M L B*[2])
Anilin → H-Saure = Echtsaurefuchsin B (*Bayer*)
Anilin → Chromotropsaure = Chromotrop 2 R (*M L B*)
m-Xylidin → SCHAEFFER-Saure = Scharlach GR
m-Xylidin → NEVILLE-WINTHER-Saure = Azococcin 2 R
m-Xylidin → 1, 4, 8-Naphtholdisulfosaure = Wollscharlach R
m-Xylidin → 1, 5-Naphtholsulfosaure = Cochenillescharlach 4 R
m-Xylidin → R-Saure = Ponceau 4 R
m-Xylidin → 1, 3, 6-Naphtholdisulfosaure = Palatinscharlach A (*BASF*)

---

[1] Formeln und Herstellungsmethoden der wichtigsten Naphthol-, Naphthylamin- u s w -sulfosauren s Naphthalinabkommlinge

[2] Die in Klammern beigefugte Firma ist, soweit es sich um die *I G*-Firmen (*Agfa*, *BASF*, *Bayer*, *M L. B.*, *Kalle*, *Leonhardt*) handelt, als solche erloschen, und die betreffenden Farbstoffe werden ausschließlich von der *I G* vertrieben Da zur Zeit der Drucklegung noch nicht genau feststand, welche Farbstoffnamen von der *I G* beibehalten wurden, so ist die alte Herstellerfirma angefuhrt Unter den einzelnen Stichworten werden dagegen nur die z Z. im Handel befindlichen *I. G*-Farbstoffe abgehandelt *Ullmann*

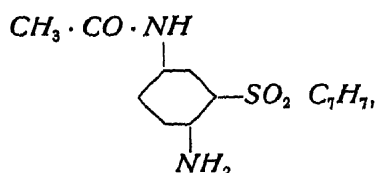
Durch Verwendung von Acetyl-p-phenylendiamin entstehen lichtechtere und sehr gut egalisierende rote Farbstoffe, während p-Phenylendiamin und dessen Alkylderivate violette bis blaue, sehr reine aber lichtunechte Farben ergeben.

p-Aminoacetanilid → NEVILLE-WINTHER-Saure = Eriorubin G (*Geigy*)
p-Aminoacetanilid → R-Saure = Azogrenadin L (*Bayer*).
p-Aminoacetanilid → 1, 3, 6-Naphtholdisulfosaure = Sorbinrot BB (*BASF*)
p-Aminoacetanilid → Acetyl-H-Saure = Amidonaphtholrot 6B (*M. L B*).
p-Aminoacetanilid → Chromotropsaure = Chromotrop 6B (*M. L B*)
p-Aminoacetanilid → N-Toluolsulfo-H-Saure = Brillantsulfonrot B (*Sandoz*)
p-Phenylendiamin → Chromotropsaure = Viktoriaviolett 4 BS (*Bayer*)
Monoathyl-p-phenylendiamin → Chromotropsäure = Erioazurin B (*Geigy*)
p-Amino-dimethylanilin → Chromotropsaure = Azosaureblau BB (*M L B*).

Die sauren Kombinationen von o-sulfonierten Aminen mit γ-Säure liefern eine Anzahl der lichtechtesten Azofarbstoffe; sie enthalten, was wesentlich ist, den Sulforest in o-Stellung zur Azogruppe, so z. B.

Acetyl-p-phenylendiaminsulfosaure → γ-Saure = Guineaechtrot, Echtlichtrot.

Ferner das analoge Produkt mit dem o-Tolylsulfon des Acetyl-p-phenylendiamins

$CH_3 \cdot CO \cdot NH$
|
C_6H_3 — $SO_2\ C_7H_7$,
|
NH_2

Kitonlichtrot 4 BL (*Ciba*) Viktoriaechtviolett 2 R (*Bayer*) und das Erioviolett RL (*Geigy*) ist p-Nitranilin-o-sulfosaure → γ-Säure.

Hier zu erwahnen sind auch die wichtigen Supraminfarbstoffe (*Bayer*), sie sind gut licht- und walkecht und egalisieren ausgezeichnet, ebenso schwarze von *Bayer* patentierte Kombinationen aus Nitranilin und Derivaten mit γ- und Phenyl-γ-Saure

Noch in neuester Zeit ist die Gruppe der Benzol-Naphthalinmonoazofarbstoffe intensiv bearbeitet worden Unter Verwendung von amidierten Sulfonen, Sulfaniliden, Sulfamiden, von Aldehyden und deren Derivaten als Diazokomponenten sind dem Kitonrot 4 BL und den Supraminfarbstoffen ahnliche Produkte dargestellt worden, z. B mit m-Aminobenzoesaureanilid, m Aminobenzaldehyd u s w Vor allem sind es echte Egalisierungsfarbstoffe.

3. Naphthalin-azo-Naphthalinfarbstoffe wurden von CARO und ROUSSIN 1878 erstmals dargestellt im Echtrot AV oder Roccelin, es ist noch heute der wichtigste Vertreter dieser Serie Die roten Kombinationen sind Kupplungsprodukte von Naphthionsaure oder 1,5-Naphthylaminsulfosäure (oder Gemische beider, die 1,5-Naphthylaminsaure ist oft ein Abfallprodukt) und α-Naphthylamin (fur Ponceaux) mit den verschiedensten Naphtholsulfosauren

Naphthionsaure → β-Naphthol = Echtrot AV (*BASF*)
Naphthionsaure → SCHAFFER-Saure = Echtrot L
Naphthionsaure → R-Saure = Bordeaux S
Naphthionsaure → Chromotropsaure = Chromotrop 8B (*M L B*)
α-Naphthylamin → SCHÄFFER-Saure = Echtrot BT
α-Naphthylamin → 1,4-Naphtholsulfosaure = Doppelponceau 4 R
α-Naphthylamin → 1,5-Naphtholsulfosanre = Doppelponceau 6 R
α-Naphthylamin → G-Saure = Krystallponceau 6R
α-Naphthylamin → R-Saure = Bordeaux B
α-Naphthylamin → 1,3,6-Naphtholdisulfosaure = Palatinrot A (*BASF*)
α-Naphthylamin → Chromotropsaure = Chromotrop 10B (*M L B*)

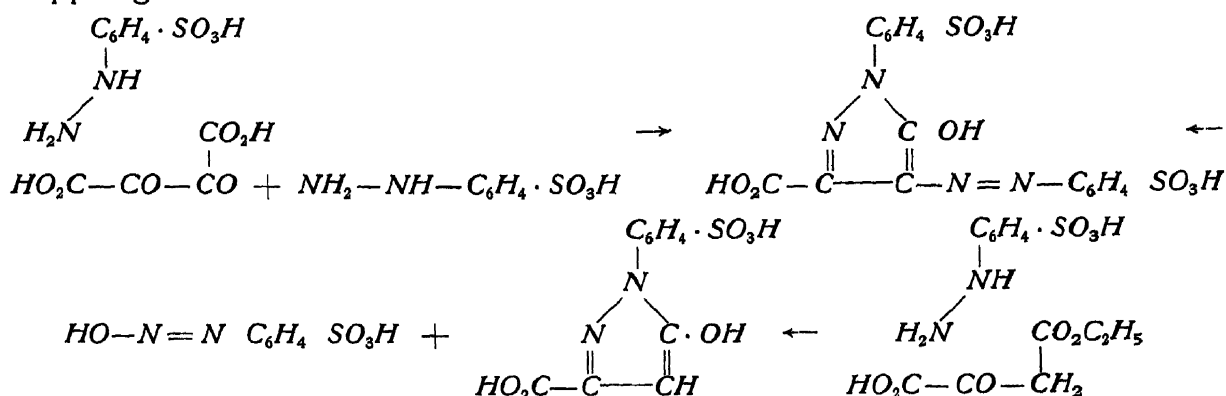
Verwendet man H-Säure als Diazokomponente, so entstehen gut lichtechte, aber schlecht egalisierende violette bis blaue Farbstoffe

H-Saure → Athyl-α-naphthylamin = Lanacylviolett B (*Cassella*)
H-Saure → 1,5-Aminonaphthol = Lanacylblau B (*Cassella*)
H-Saure → Phenyl-1,8-naphthylaminsulfosaure = Sulfonsaureblau R (*Bayer*), mit Tolyl-peri-Saure = Tolylblau

4. Pyrazolonfarbstoffe Die gelben einfachen Azoderivate besitzen alle eine mehr oder weniger rotstichige Nuance. Rein gelbe bis grüngelbe Produkte gehören

fast ohne Ausnahme der Pyrazolonreihe an. Dieses Gebiet wurde von H. ZIEGLER durch seine 2 Synthesen des Tartrazins erschlossen (1884). Die Konstitution wurde von ANSCHÜTZ festgestellt. Er kondensierte zuerst Dioxyweinsäure mit p-Phenylhydrazin-sulfosäure, und in der Erkenntnis der Tautomerie stellte er kurz darauf den gleichen Farbstoff dar durch Kondensation von Oxalessigester mit Phenylhydrazin-sulfosäure zur Sulfophenyl-pyrazolon-carbonsäure und nachträgliche Kupplung mit Diazobenzolsulfosäure

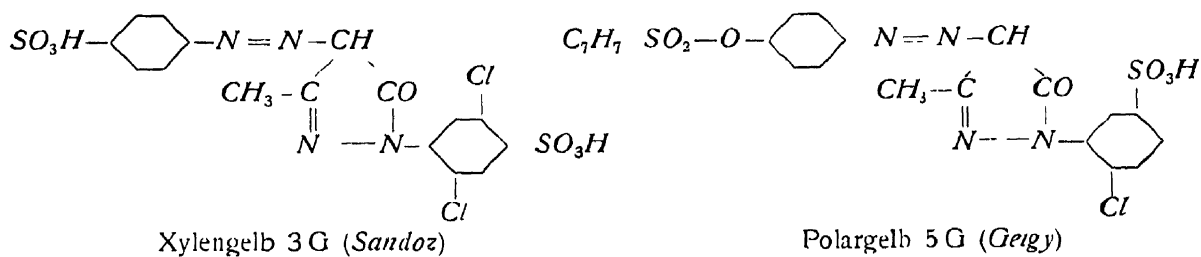
$C_6H_4 \cdot SO_3H$ — NH — H_2N ; CO_2H
$HO_2C-CO-CO + NH_2-NH-C_6H_4 \cdot SO_3H$ → $C_6H_4\ SO_3H$ — N — N, $C\ OH$ — $HO_2C-C-C-N=N-C_6H_4\ SO_3H$ ←

$HO-N=N\ C_6H_4\ SO_3H$ + $C_6H_4 \cdot SO_3H$ — N — N, $C \cdot OH$ — $HO_2C-C-CH$ ← $C_6H_4 \cdot SO_3H$ — NH — H_2N ; $CO_2C_2H_5$ — $HO_2C-CO-CH_2$

Die *Bayer*sche 3 Methode, technisch heute die wichtigste, geht aus von Pyrazolonen aus Acetessigester und aromatischen Hydrazinen, sie werden mit allen möglichen Diazokörpern kombiniert Der erste Farbstoff, das Echtlichtgelb G (*Bayer*), ist Anilin-azo-phenyl-methyl-pyrazolon-sulfosäure. Durch bestimmte Wahl der Komponenten, vor allem durch Verwendung der Phenylhydrazin-o-sulfosaure, der o-Chlor- und 2,5-Dichlorphenylhydrazin- 3- und 4-sulfosäure und des diazotierten o-Chloranilins, o- und p-Toluidins und dessen o-, p-Sulfosäuren sind grüngelbe sehr licht- und walkechte Farbstoffe dargestellt worden. Echtlichtgelb, Walkgelb, Xylengelb (*Sandoz*), Guineaechtgelb (*Agfa*), Erioflavin (*Geigy*), Kitonechtgelb (*Ciba*) Mit der Phenylpyrazolon-carbonsäure (aus Oxalessigester) lassen sich die analogen Produkte erhalten, Hydrazingelb, Radialgelb. Neuere Farbstoffe dieser Reihe sind die gut egalisierenden Supramingelb (*Bayer*) und die wichtigen, sehr licht- und walkechten, von RICHARD dargestellten Polargelb (*Geigy*) aus diazotiertem p-Aminophenol, kombiniert mit Pyrazolonen und verestert mit p-Toluolsulfochlorid.

$SO_3H-C_6H_4-N=N-CH$; CH_3-C, CO ; N — $N-C_6H_2(Cl)_2-SO_3H$

Xylengelb 3 G (*Sandoz*)

$C_7H_7\ SO_2-O-C_6H_4\ N=N-CH$; CH_3-C, CO ; N — $N-C_6H_3(SO_3H)Cl$

Polargelb 5 G (*Geigy*)

Uber Beizenfarbstoffe mit Pyrazolonen s S 34

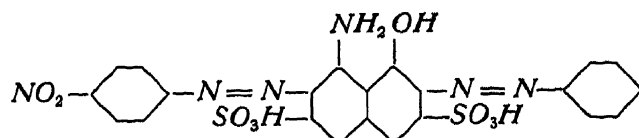
Als Monoazofarbstoffe seien hier noch die Kombinationen aus Diazosafranin erwahnt Mit β-(ev α-)Naphthol entstehen die indigoblauen basischen und lichtechten Indoinblau (*BASF*) oder Janusblau (*M L B*); es sind vor allem wichtige Druckfarbstoffe, auch fur Buntatzartikel (rot) Kupplungen mit Dimethylanilin und Phenol sind die Janus- oder Diazingrun und -schwarz

Disazofarbstoffe

Fast gleichzeitig mit den Echtrot und Ponceaux führte NIETZKI die Disazofarbstoffe in die Technik ein. Sie enthalten, wie aus dem Namen hervorgeht, 2 Azogruppen und zeigen Nuancen von Gelb bis Schwarz Ihre Farbstarke ist ungefähr die doppelte derjenigen der Monoazofarbstoffe Von der sehr großen Anzahl der dargestellten und patentierten Kombinationen sind nur einige, aber wichtige Vertreter

im Handel, z. B die Wollschwarz Neu-Erfindungen sind in letzter Zeit kaum gemacht worden. Die meisten Farbstoffe sind saurer Natur, nur ganz wenige färben direkt auf Baumwolle und leiten somit zu den substantiven Farbstoffen über. Prinzipiell unterscheiden wir 2 Gruppen:

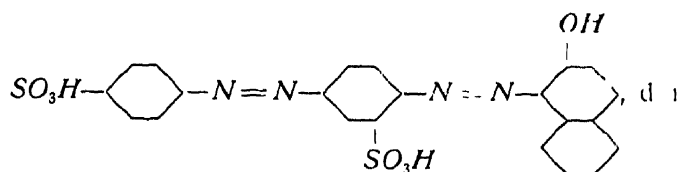
1. Primäre Disazofarbstoffe haben den Typus des Naphtholblauschwarz B

$$NO_2-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_2(NH_2)(OH)(SO_3H)_2-N{=}N-C_6H_5$$

(*Cassella*), erhalten durch saure Kupplung von diazotiertem p-Nitranilin mit H-Säure und nachträgliche alkalische Kombination des Monoazofarbstoffes mit diazotiertem Anilin. Es ist von mäßiger Echtheit, als Säureschwarz aber, besonders in Mischung mit orangen und anderen schwarzen Farbstoffen (Wollschwarz u. s. w.), wohl das wichtigste Produkt Durch Reduktion der NO_2-Gruppe mit Na_2S entsteht das leichtlösliche Naphtholgrünschwarz G (*Cassella*), Azodunkelgrün A (*Geigy*).

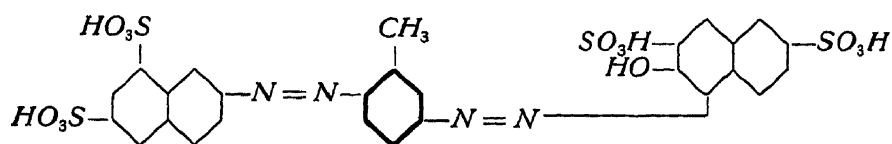
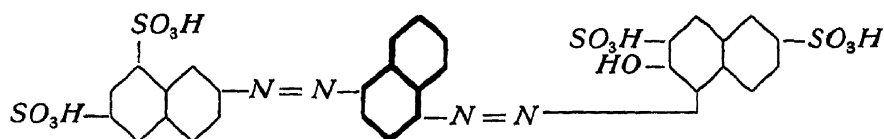
Wird das p-Nitranilin durch Chloraniline, Sulfanilsaure u s w ersetzt oder Anilin durch Toluidine, Chloraniline, o-Aminodiphenyläther (gibt besonders walkechte Produkte) und α-Naphthylamin und Sulfosauren, so erhalt man analoge Produkte von meist etwas roterer Nuance, z B Naphtholblauschwarz S (*Cassella*), p-Nitranilin $\xrightarrow{1}$ H-Saure $\xleftarrow{2}$ Sulfanilsaure Durch Ersatz der H-Saure durch S-Saure oder K-Saure entstehen ebenfalls ähnliche Farbstoffe, so Domingoblauschwarz (*Leonhardt*) = Anilin $\xrightarrow{a}$ K-Saure $\xleftarrow{s}$ p-Nitranilin Sie verdanken ihr Dasein lediglich Umgehungsverfahren und sind heute kaum mehr von Bedeutung

Als Mittelkomponente lassen sich, wie einleitend erwähnt, auch Resorcin und m-Phenylendiamin verwenden. Resorcinbraun (*Agfa*) ist Sulfanilsäure → Resorcin ← Anilin (ev. Xylidin), Lederbraun die Kombination p-Phenylendiamin → m-Phenylendiamin ← p-Phenylendiamin, dargestellt durch Kuppeln von 2 *Mol* diazotiertem p-Nitranilin oder Monoacetyl-p-phenylendiamin mit m-Phenylendiamin und nachträgliche Reduktion (Na_2S) oder Verseifung. Analoge Farbstoffe aus 3 *Mol* m-Phenylendiamin (m-Toluylendiamin) sind Bismarckbraun G und R Sie entstehen durch Diazotieren von 3 *Mol.* Base mit 2 *Mol* $NaNO_2$ in verdunnt salzsaurer Losung, wobei sofort Kupplung eintritt Alle drei hier erwahnten Produkte sind vor allem wichtige Lederfarbstoffe.

2 Sekundaren Disazofarbstoffen liegt folgender Typus zugrunde

$$SO_3H-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3(SO_3H)-N{=}N-C_{10}H_6(OH)$$

d. i. Biebricher Scharlach (NIETZKI). Sie werden dargestellt durch Diazotieren und Kuppeln eines p-Aminomonoazofarbstoffes mit einer weiteren, meist Naphtholkomponente. Biebricher Scharlach und die analogen Kombinationen sind wichtige licht- und walkechte Rot und noch heute unentbehrlich

Aminoazobenzolmonosulfosaure → SCHÄFFER-Saure = Echtscharlach B (*Kalle*)
Aminoazobenzolmonosulfosaure → Croceinsaure = Croceinscharlach 3B (*Bayer*)
Aminoazobenzol → G-Saure = Brillantcrocein M und 3B
Aminoazotoluol → R-Saure = Tuchrot B
Aminoazobenzol → Dioxy-S-Saure (oder Chromotropsaure) = Azosaureviolett (*Bayer*)

Durch Ersatz der Benzolkerne im Biebricher Scharlach durch Naphthalinkerne entstehen blaue bis schwarze Farbstoffe, u. zw. ist die Nuancenverschiebung nur unwesentlich fur den ersten, bedeutender für den zweiten Kern. Vgl. das rote Brillantcrocein 9B (*Cassella*)

mit dem Naphtholschwarz B (*Cassella*)

An Stelle der 2,6,8-Naphthylaminsulfosaure wird oft die 1,4,6- bzw. 1,4,7-Säure oder die billige FREUNDsche Saure (1,3,6) verwendet (Naphtholschwarz 6 B).

Andere wichtige Vertreter dieser Reihe sind:

Nerole (A,B,2B) (*Agfa*) = Aminodiphenylaminsulfosäure (CH_3, OCH_3-Derivate) → α-Naphthylamin → SCHÄFFER-Säure. Naphthylaminschwarz D = FREUNDsche-Säure (oder 1,4,7-Naphthylamindisulfosäure) → α-Naphthylamin → α-Naphthylamin (*Cassella*). Patentschwarz I (II) = Sulfanilsäure → α-Naphthylamin → SCHÄFFER-Säure (R-Säure) Sulfoncyanin G (*Bayer*) = Metanilsaure → α-Naphthylamin → Phenyl-Perisäure.

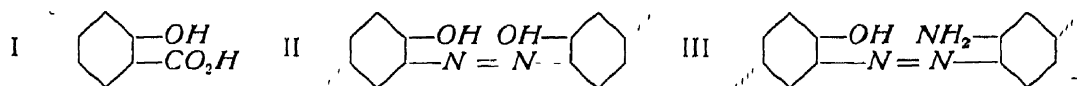
Ferner das walkechte Sulfonsäureschwarz oder Sulfoncyaninschwarz B (*Bayer*) oder Alphanolschwarz B (*Cassella*) = 1,5-Naphthylaminsulfosäure → α-Naphthylamin → Phenyl-Perisäure.

Naphthylaminschwarz, Naphtholschwarz, Nerole und Alphanolschwarz sind sehr wichtige Farbstoffe. Ahnliche Farbstoffe, aber ohne große Bedeutung, sind Naphthylblauschwarz (*Cassella*), Anthrazitschwarz (*Cassella*), Jetschwarz (*Bayer*) und Viktoriaschwarz (*Bayer*).

Zu erwähnen ist auch das basische Janusrot als oft gebrauchter Kunstseidenfarbstoff = m-Aminotrimethylammoniumchlorid → m-Toluidin → β-Naphthol. Es ist basisch infolge der vorhandenen quaternären Ammoniumgruppe.

Einige Disazofarbstoffe leiten sich von Diamino-diphenyl- und -triphenylmethan ab, so z B. Walkscharlach B, 6 B (*M L B*), Walkrot R (*Wülfing*), Tuchechtorange, Tuchechtrot R und B (*Ciba*) Sie besitzen alle gute Walkechtheit und befriedigende Licht- und Alkaliechtheit Vgl auch das Walkrot G = Thioanilin → 2 *Mol* SCHAFFER-Saure

Beizenfarbstoffe.

Ganz bestimmte Konstitution eines sauren Azofarbstoffes befahigt ihn mit Chrom- ev. Kupfersalzen zur Lackbildung auf der Faser, u. zw. zeigen diese Eigentumlichkeit vor allem 3 Konfigurationstypen.

Durch diese Komplexbildung Chrom-Farbstoff-Textilfaser wird vor allem die Waschechtheit, Walk- und Lichtechtheit stark verbessert, die Reinheit der Nuance allerdings laßt meist zu wunschen ubrig Die Beizenfarbstoffe sind unentbehrliche Produkte fur die Tuchechtfarberei Das Farben erfolgt entweder durch Vorchromieren der Wolle und nachtragliches Ausfärben, oder indem man zuerst sauer färbt und darauf mit Bichromat oder Chromfluorid nachbehandelt. Metachromfarbstoffe (*Agfa*) oder Autochromfarbstoffe (*M. L B*) brauchen als Beize Ammoniumchromat (Metachrombeize), die Eriochromalfarbstoffe (*Geigy*) beim sauren Färben das saure Chromat Die Metallempfindlichkeit dieser Farbstoffe wird auf diese Weise wesentlich reduziert.

1. Die o-Oxy-Carboxy- und die Dioxyazofarbstoffe bilden die Reihe der gelben, orangen und einiger gruner und schwarzer Chromierungsfarben. Es sind meist Kupplungsprodukte mit Salicylsäure, o- und m-Kresotinsaure (rötere Marken) oder Derivate der p-Aminosalicylsäure (als Anfangskomponente).

p-Phenetidin → Salicylsäure = Alizaringelb 5 G (*M L B*).
m-Nitranilin → Salicylsaure = Alizaringelb 2 G (ältester Farbstoff, von NIETZKI aufgefunden)
p-Nitranilin → Salicylsaure = Alizaringelb R (*M. L B*)
p-Nitranilin-o-sulfosaure → Salicylsaure = Eriochromphosphin R (*Geigy*)
2, 5- + 2, 8-Naphthylaminsulfosäure → Salicylsaure = Echtbeizengelb (*BASF*)
Thioanilin → 2 *Mol.* Salicylsaure = Anthracengelb C (*Cassella*), echtestes, aber schwer lösliches Chromgelb.
Azosalicylsaure = Eriochromflavin A (*Geigy*)
Benzidindisulfosaure → 2 *Mol* Salicylsaure = Chromocitronin (fur Druck)
p-Aminophenol → Pyrogallol = Azochromin (*Geigy*)
p-Aminosalicylsaure → α-Naphthylamin → Naphtholsulfosaure-1,5 (ev 1,4) -- Diamantschwarz F (*Bayer*).
p-Aminosalicylsaure → α-Naphthylamin → Dioxy-S-Saure = Diamantgrun B (*Bayer*)
p-Aminosalicylsaure → α-Naphthylamin → K-Saure ← Anilin = Chrompatentgrun (*Kalle*)
1 2 3

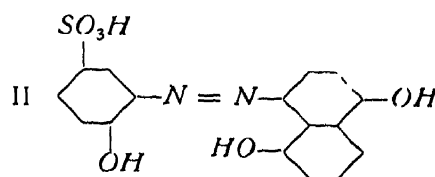
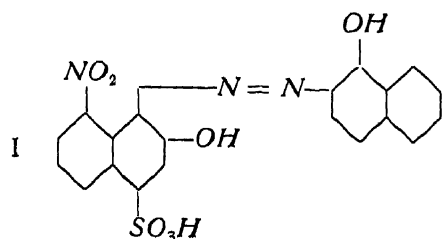
Die ebenfalls chromierbaren violetten Farbstoffe aus Dioxy-S-Saure und Chromotropsaure (Chromotrope, ihr Chromlack ist blauschwarz bis schwarz) sind heute als Lackfarbstoffe in der Praxis fast vollkommen verschwunden, sie sind nicht potting-, walk- und lichtecht, außerdem auch teuer. Es ist fraglich, ob sie überhaupt richtige Chromkomplexe ergeben und die Nuancenverschiebung nicht durch tiefgehende Oxydation bewirkt wird. Fur letzteres spricht der große Chromverbrauch

2. und 3. o-Oxyazofarbstoffe sind zum Teil Mono-, zum Teil Disazofarbstoffe. Sie liefern außer Gelb alle gewünschten Nuancen. Die sauren Färbungen sind meist sehr unecht und alkaliempfindlich; erst durch Lackbildung entstehen die echten Komplexe. Während die obigen Oxy-Carboxy-Farbstoffe beim Chromieren nur geringe Farbvertiefungen aufweisen, sind solche hier oft sehr groß, von Gelb zu Rot, von Rot zu Blau. Als Diazotierungskomponenten verwendet man Aminophenole und Aminokresole oder deren *Cl*-, NO_2- und SO_3H-Derivate, dann die 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure (aus Nitroso-β-Naphthol und Bisulfit), seltener die 2, 1, 4, 8-Aminonaphtholdisulfosäure, dann die Pikraminsäure (vor allem für braune Töne) Die Kupplung der Aminophenole ist schwierig, man muß möglichst konzentriert, oft in der Wärme arbeiten, nicht selten sind Kunstgriffe wie Kupplung in Gegenwart von MgO, $MgSO_4 + NH_3$, $CaCO_3$, Thiosulfat u. s. w. notwendig

Pikraminsaure → Chlor-m-phenylendiamin = Metachrombraun (*Agfa*)
Pikraminsaure → m-Phenylendiaminsulfosaure = Saureanthracenbraun R (*Bayer*)
o-Aminophenolsulfosaure → m-Phenylendiamin = Saurealizarinbraun B (*M L B*)
Nitroaminophenol → m-Phenylendiamin ← 1,5 Naphthylaminsulfosaure Anthracenchromatbraun EB (*Cassella*).
1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosaure → Phenylmethylpyrazolon = Eriochromrot B (*Geigy*)
o-Amino-o-kresolsulfosaure → Resorcin = Chrombordeaux B
o-Amino-p-kresolsulfosaure → β-Naphthol = Chromviolett 3B
o-Aminophenolsulfosaure → Chromotropsaure = Anthracenchromblau I R
Chloraminophenol → Chromotropsaure = Echtbeizenblau B (*M L B*)
1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosaure → β-Naphthol = Eriochromblauschwarz R (*Geigy*)
1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosaure → α-Naphthol = Eriochromblauschwarz B (*Geigy*)
(Letzteres kuppelt in o-Stellung zum OH)
Chloranilin → H-Saure ← Nitroaminophenol = Chromgrun (*Agfa*)
(o-Nitranilin) (S-Saure) (Pikraminsaure)
(K-Saure)
Sulfanilsäure → m-Amino-p-kresol → β-Naphthol = Eriochromverdon A (*Geigy*)

Vor allem wichtig sind die schwarzen Beizenfarbstoffe, Konkurrenten des früher viel gebrauchten Blauholzschwarzes, sie gehoren der Menge nach zu den größten Produkten, und es ist klar, daß nur die billigsten Kombinationen technische Wichtigkeit erlangt haben. In erster Linie sind zu nennen das Eriochromschwarz T (*Geigy*) I als billiges und echtestes Chromschwarz, dann das Diamantschwarz PV (*Bayer*) II als schönstes Beizenschwarz

I: NO_2, $-N=N-$, OH, $-OH$, SO_3H

II: SO_3H, $-N=N-$, $-OH$, OH, $HO-$

Daneben sei noch erwähnt: Eriochromschwarz A (*Geigy*) = 8-Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfosäure → β-Naphthol; Säurealizarinschwarz SE (*M. L. B.*) = o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure → 2 *Mol.* β-Naphthol.

Die Marke SN enthalt 1 *Mol.* β-Naphthol und 1 *Mol.* SCHÄFFER-Säure. Die Diaminophenolsulfosäure erhält man leicht aus Phenol-p-sulfosäure durch Dinitrieren und Reduzieren. Andere Kombinationen bieten seit dem Erlöschen der Patente wohl kaum mehr Interesse.

Eine bedeutende Neuerung auf dem Gebiete der Beizenfarbstoffe sind die kürzlich auf den Markt gebrachten Neolan- und Palatinechtfarbstoffe (*Ciba*) (*BASF*). Es sind die bereits fertiggebildeten Chromlacke von obenerwähnten, zum Teil ganz neuen Produkten (Von Interesse sind die Kombinationen mit Periderivaten des Naphthalins, wie z. B. mit dem 1-*OH*-8-Sulfamid.) Die Lackbildung erfolgt je nach der Konstitution durch alkalische oder saure Behandlung mit Chromsalzen. Sie haben den Vorteil, daß sie schon durch Färben in schwefelsaurem Bade echt auf die tierische Faser ziehen und somit eine Schädigung durch Chromkali vermieden wird. Die Färbungen dieser Chromkomplexe sind reiner als die durch Chromieren auf der Faser erzeugten Chromlacke und weisen Echtheiten auf, die den Chromfarben nur wenig nachstehen. Das alte Problem, mit sauren Farben in einfachster Färbeart tierische Fasern (Wolle und Seide) unter größter Schonung des Materials echt zu färben, ist damit gelöst. Eine vollständige Serie solcher Chromverbindungen aller Nuancen ist im Handel; es sind geschätzte Produkte in allen Zweigen der Wollecht- und Seidenfärberei und finden auch in der Lederfärberei Verwendung.

Als Beispiel sei genannt· Neolanblau B = Chromlack der Kombination 1,2,4-Aminonaphtholsulfosaure → β-Naphthol.

Die Lanasolfarbstoffe (*Ciba*) sind Kupferlacke von beizenziehenden Woll-Azofarbstoffen, die, schwefelsauer gefärbt, reine Nuancen ergeben, sie stehen an Bedeutung den Chromverbindungen nach, da sie weniger echt sind.

Direkt färbende (substantive) Baumwollfarbstoffe.

Im Jahre 1884 machte P BOTTIGER die wichtige Entdeckung, daß durch Kombination von tetrazotiertem Benzidin mit 2 *Mol.* Naphthionsäure ein Farbstoff entsteht, der die Baumwolle direkt, d. h. aus neutraler, salzhaltiger oder alkalischer Lösung farbt. Durch diese Beobachtung wurde das Gebiet der sehr großen Gruppe von Direkt-, Substantiven oder Salzfarben, oft auch Benzidinfarben genannt, erschlossen. Die ersten Vertreter waren ausschließlich Abkömmlinge des Benzidins und seiner Homologen, bald folgten Stilben- und Primulinfarbstoffe. So geschatzt diese billigen und leicht zu farbenden Produkte auch waren, so verschwanden mit der Zeit viele von ihnen wegen ihrer schlechten Licht- und Wasserechtheit. Auch die etwas später gefundene Echtheitsverbesserung dieser Farbstoffe durch Entwickeln auf der Faser oder durch Nachbehandlung der Farbungen mit Kupfersalzen oder mit Formaldehyd, so wichtig sie auch war, hatte nur bei einigen Derivaten Erfolg. Es ist vor allem das Verdienst von *Bayer, Agfa* und *Ciba,* hier neue und echtere Farbstoffe geschaffen zu haben. Sie zeigten, daß bestimmt kombinierte Dis- und Trisazofarbstoffe (ohne Benzidin), Azofarbstoffe aus J-Säure und ihren Derivaten, ferner gewisse kupferhaltige Azokombinationen, sowie Farbstoffe aus Cyanurchlorid ebenfalls substantive Eigenschaften aufweisen und Echtheiten besitzen, die diejenigen der Benzidinfarbstoffe weit ubertreffen, allerdings muß bemerkt werden, daß auch hier die Waschechtheit oft noch ungenugend ist. Neben der Baumwollfarberei finden die substantiven Farbstoffe ausgedehnte Verwendung für Seide und Kunstseide (Viscose).

Die Fähigkeit dieser Farbstoffe, von der Faser fixiert zu werden, muß wohl auf physikalische Ursachen zurückgeführt werden. Sie befinden sich in Losung in

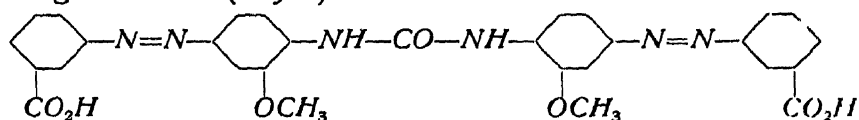
kolloidaler Form und werden von der Baumwollfaser als Kolloid adsorbiert, ein Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und ihrer chemischen Konstitution läßt sich z. Z. noch nicht feststellen.

Der Übersicht halber sei dieses große Gebiet in 4 Gruppen eingeteilt: 1. Dis-, Polyazo- und J-Säurefarbstoffe, 2. Benzidin-, 3. Stilben- und 4. Thiazolfarbstoffe.

1. Dis- und Polyazofarbstoffe, Farbstoffe der J-Säure mit substantivem Charakter.

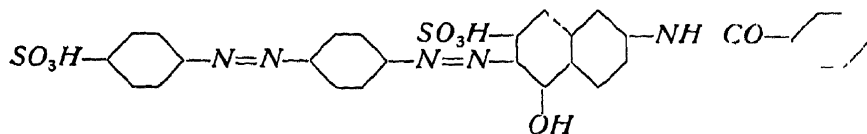
Verschiedene Farbstoffe vom Typus des Naphthylaminschwarz D (s. d.) haben bereits substantive Eigenschaften; durch Vergrößerung des Moleküles zu Tris- und Tetrakisazoderivaten erhält man ausgesprochene Baumwollfarbstoffe. In Analogie zum Benzidin erklärt man sich diese Eigenschaft durch ihre Diaminstruktur; es sind meist Derivate des p-Phenylendiamins oder 1,4-(ev. 1,5-)Naphthylendiamins. Daneben ist eine Anzahl direkt ziehender Monoazofarbstoffe von Wichtigkeit; sie alle enthalten J-Säure und deren Derivate als Kupplungskomponente. Die J-Säure gibt besonders gut ziehende Baumwollfarbstoffe, sie nimmt eine Ausnahmestellung ein in der großen Reihe der Aminonaphtholsulfosäuren und ist darum heute die wichtigste Komponente für echte Direktfarben. Interessant ist noch die Gruppe einfacher Harnstoffderivate mit ebenfalls substantivem Charakter. Es soll nun dieses wichtige, bedeutende und verwickelte Gebiet an einzelnen wichtigen Farbstofftypen entwickelt werden.

a) Benzolichtgelbtypus. Farbstoffe dieser Reihe sind Harnstoffderivate, dargestellt aus einfachen p-Aminomonoazofarbstoffen und Phosgen (bevorzugte Methode), ferner aus p-p'-Diaminodiphenylharnstoff durch Tetrazotieren und Kuppeln. Sie repräsentieren die lichtechtesten Direktgelb. Der grünstichigste Vertreter ist das Benzolichtgelb 4 GL (*Bayer*).

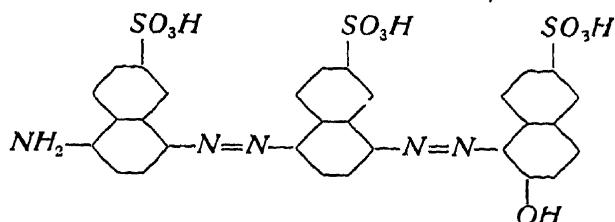
$$C_6H_4(CO_2H)—N{=}N—C_6H_3(OCH_3)—NH—CO—NH—C_6H_3(OCH_3)—N{=}N—C_6H_4(CO_2H)$$

An Stelle der m-Aminobenzoesäure verwendet man auch Sulfanilsäure, Metanilsäure, Acetyl-p-phenylendiamin, 2,4,8-Naphthylaminsulfosäure (ev. Salicylsäure), an Stelle von o-Anisidin m-Toluidin, Kresidin (3-Amino-4-kresolmethyläther).

Benzolichtgelb RL (*Bayer*) = 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure → m-Toluidin. Phosgen.
Baumwollgelb G (*BASF*) = p-p'-Diaminodiphenylharnstoff → 2 *Mol* Salicylsäure.
Benzolichtrubin (*Bayer*) = p-p'-Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure → 2 *Mol* γ-Säure (sauer).

b) Benzolichtrottypus leitet sich ab vom Benzolichtrot 8 BL (*Bayer*). Es ist das Kupplungsprodukt von Aminoazobenzolsulfosäure, diazotiert, mit Benzoyl-J-Säure.

$$SO_3H—C_6H_4—N{=}N—C_6H_4—N{=}N—C_{10}H_4(SO_3H)(OH)—NH·CO—C_6H_5$$

Das unsulfurierte Acetylprodukt ist das Polyphenylechtrot (*Geigy*). Ähnliche Farbstoffe sind Benzolichtrot 6 BL und einige Benzolichtscharlache. Für die guten Echtheiten ist maßgebend, daß die Aminogruppe substituiert ist (Säureechtheit).

c) Farbstoffe vom Typus des Naphthylaminschwarz D. Während die Kombination 1,4,7-Naphthylamindisulfosäure → α-Naphthylamin → α-Naphthylamin als wichtiges Säureschwarz nur auf Wolle färbt, ist die Verbindung 1,4-Naphthylendiaminsulfosäure → 1,7-CLEVE-Säure → SCHAFFER-Säure, das Diaminogenblau BB

$$NH_2—C_{10}H_5(SO_3H)—N{=}N—C_{10}H_5(SO_3H)—N{=}N—C_{10}H_5(SO_3H)(OH)$$

(*Cassella*), bereits ein wichtiger grünblauer Direktfarbstoff, der, auf der Faser mit β-Naphthol entwickelt, ein waschechtes Blau gibt. Mit γ- oder J-Säure an Stelle von SCHAFFER-Säure erhält man Diaminogenschwarz, Diaminogen extra. Als Anfangskomponente benutzt man Nitro-CLEVE-Säure oder Acetylamino-CLEVE-Säure, der fertiggebildete Farbstoff wird reduziert oder verseift.

1,4,8-Naphthylamindisulfosäure → α-Naphthylamin → Phenyl-J-Säure = Brillantkongoblau (*Agfa*)

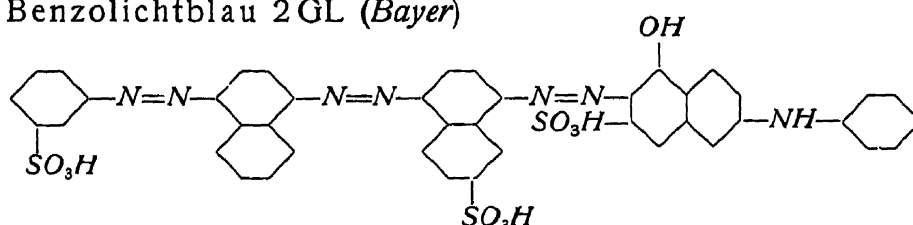
1,5-Naphthylaminsulfosäure → M-Säure → p-Aminobenzoyl-J-Säure = Oxaminlichtgrün (*Kalle*), wird auf der Faser mit Phenylmethylpyrazolon entwickelt.

H-Säure → α-Naphthylamin → Phenyl-J-Säure = Benzolichtblau B (*Bayer*) (an Stelle von α-Naphtylamin wird auch m-Amino-p-kresoläther verwendet).

Ähnliche Farbstoffe sind zum Teil Solaminblau (*Agfa*), Brillantechtblau B, Diaminechtbrillantblau (*Cassella*).

d) Tris- und Tetrakisazofarbstoffe. α. Benzolichtblautypus. Von der sehr großen Zahl der dargestellten Farbstoffe dieser Reihe seien nur die wichtigsten erwähnt. Es ist zu bemerken, daß die Herstellung dieser Produkte zum schwierigsten der Azofarbstoff-Chemie gehört. Die Ausbeuten an reinen Farbstoffen sind meist schlecht, oft nur 20—40%, dafür haben die Produkte enorme Farbkraft. Die Handelsware ist nicht selten 60—70% verschnitten.

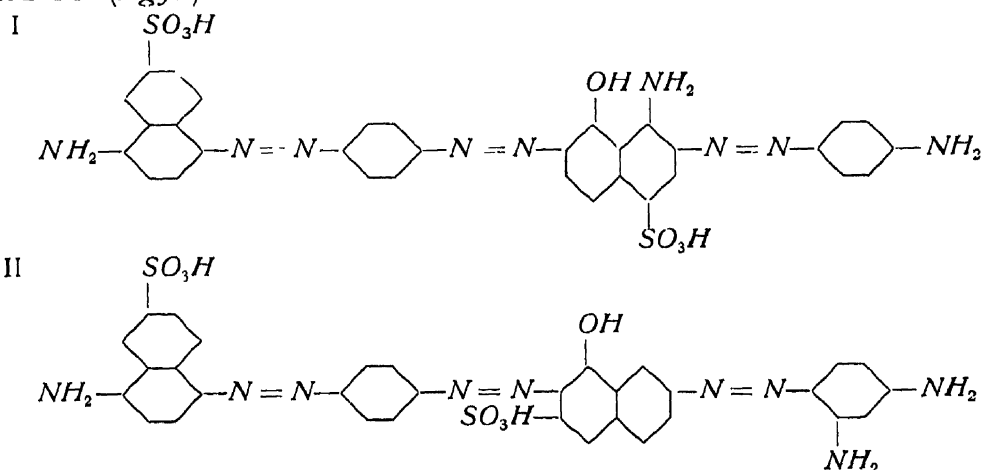
Das Benzolichtblau 2GL (*Bayer*)

[Strukturformel: SO_3H, $-N=N-$, $-N=N-$, $-N=N-$, SO_3H, OH, SO_3H, $-NH-$]

ist neben der Marke 4GL das echteste Blau der Direktreihe, nur die Waschechtheit ist nicht ganz genügend. Durch Ersatz der Metanilsäure durch Anilindisulfosäure-2,4 und 2,5 oder durch p-Toluidindisulfosäure erhält man die Marke 4GL u. s. w., die Kombination 2,5-Anilindisulfosäure → α-Naphthylamin → 2-Äthoxy-CLEVE-Säure-1,7 → Phenyl-J-Säure liefert das grünstichigste Blau, das Benzolichtblau 8GL. Violette Farbstoffe entstehen, wenn man als Mittelkomponente m-Toluidin verwendet, graue, wenn man die letzte alkalische Phenyl J-Säure-Kupplung durch eine saure γ-Säure-Kombination ersetzt.

FREUNDsche Säure → α-Naphthylamin → m-Toluidin → J-Säure = Benzolichtviolett R. Anilin-2,5-disulfosäure → CLEVE-Säure → m-Toluidin → J-Säure = Benzolichtviolett. Anilin → CLEVE-Säure → CLEVE Säure → γ-Säure (sauer) = Benzolichtgrau G. 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure → α-Naphthylamin → CLEVE-Säure → γ-Säure = Benzolichtgrau BL.

β. Sambesischwarztypus. Man bezeichnet diese Gruppe als p-Phenylendiaminfarbstoffe, weil man allgemein annimmt, daß, wie erwähnt, der substantive Charakter durch die p-Phenylendiaminstruktur bedingt ist. Zwei Vertreter sind technisch außerordentlich wichtig, das Sambesischwarz V (*Agfa*) I und das Columbiaschwarz FF (*Agfa*) II.

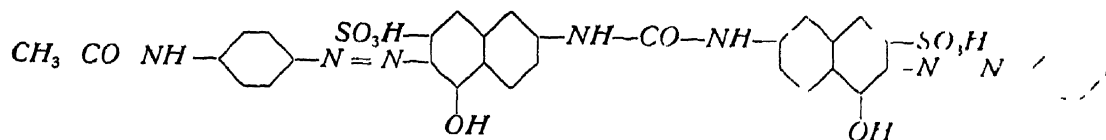
I [Strukturformel: SO_3H, NH_2-, $-N=N-$, $-N=N-$, OH NH_2, $-N=N-$, $-NH_2$, SO_3H]

II [Strukturformel: SO_3H, NH_2-, $-N=N-$, $-N=N-$, SO_3H-, OH, $-N=N-$, $-NH_2$, NH_2]

Sie werden dargestellt durch Kuppeln von p-Nitranilin mit CLEVE-Saure (man verwendet das technische Gemisch der 1,6 + 1,7-Saure); der Monoazofarbstoff wird reduziert zur sog. Columbiaschwarzbase, darauf monodiazotiert und gekuppelt mit der Monoazoverbindung S-Säure ← p-Nitranilin und endlich nachtraglich reduziert (Sambesischwarz). Oder die diazotierte Columbiaschwarzbase wird mit γ-Saure alkalisch kombiniert, darauf der Disazofarbstoff wiederum monodiazotiert und mit m-Phenylendiamin gekuppelt (Columbiaschwarz). Letzteres ist vor allem ein wichtiges schweißechtes Schwarz für Futterstoffe Sambesischwarz, auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt, ergibt ein vorzüglich waschechtes sattes Schwarz, viel verwendet besonders zum Färben von schwarzen Nähfaden.

Disazofarbstoffe dieser Gruppe, zur Nachentwicklung auf der Faser, haben weniger Bedeutung. Als Beispiele seien genannt: Paraschwarz R (*Bayer*), Sambesischwarz D (*Agfa*) Ebenfalls kaum mehr im Handel sind die *Cassella*schen Schwarz aus p-p'-Diaminodiphenylamin, Diamintiefschwarz SS u. s w Sie sind zu teuer. Nur die Kombination p-p'-Diaminodiphenylaminsulfosaure ↗ γ-Saure → m-Phenylendiamin, ↘ m-Phenylendiamin das Plutoformschwarz (*Bayer*), Formalechtschwarz G (*Geigy*), das mit Formaldehyd nachbehandelt in ein waschechtes Tiefschwarz ubergeht, findet noch Verwendung. Interessant ist auch der Farbstoff aus 1,5-Naphthylendiamin-3,7-disulfosaure → 2 *Mol.* Phenol und athyliert, das Diamingoldgelb (*Cassella*)

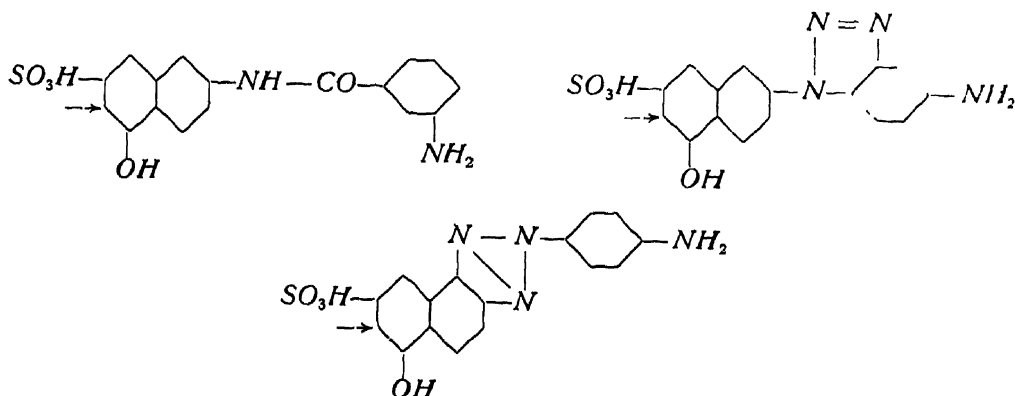
e) J-Säure-Farbstoffe. Wird bei einem J-Säuremonoazofarbstoff von der Formel *R* → J-Säure die freie Aminogruppe zweckmäßig substituiert, so besitzt er substantive Eigenschaften (vgl. auch Benzolichtrot 8 BL). Als J-Saure-Derivate werden vorgeschlagen die Harnstoffe, Thioharnstoffe, Azimide, Thiazole, Imidazole, Oxazole, Carbazole, *N*-benzoylierte J-Säure und Di-J-Saure (2,2'-Dinaphthylamino-5,5'-dioxy-7,7'-disulfosaure) Eine große Zahl von Farbstoffen von oranger bis violetter Nuance sind technisch wichtig, vor allem aber die roten Kombinationen, weil sie ein Ersatz für das umständlich zu färbende Alizarinrot bilden, ohne es allerdings farberisch zu erreichen. Die einen sind, direkt gefärbt, reine wasch- und säureechte Farbstoffe, andere werden erst durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser in echte Derivate übergeführt.

Das Benzoechtscharlach 4BS (*Bayer*)

CH_3 CO NH—⟨C₆H₄⟩—N=N—[J-Säure-Rest: SO_3H, OH]—NH—CO—NH—[J-Säure-Rest: SO_3H, OH]—N=N—⟨C₆H₅⟩

wird erhalten durch Kuppeln von J-Saureharnstoff (aus J-Saure und Phosgen) mit Diazobenzol und darauf mit diazotiertem Acetyl-p-phenylendiamin Das gleiche Produkt entsteht durch Behandeln der Monoazofarbstoffe mit Phosgen Durch Verwendung der verschiedensten Basen laßt sich die Nuance variieren Analoge Farbstoffe sind Benzoechtscharlache, Benzoechtrot, sowie einige Rosanthrene Die wichtigen Rosanthrene (*Ciba*) leiten sich ab von der m-Aminobenzoyl-J-Säure, dem J-Saureazimid und -Triazol folgender Konstitution.

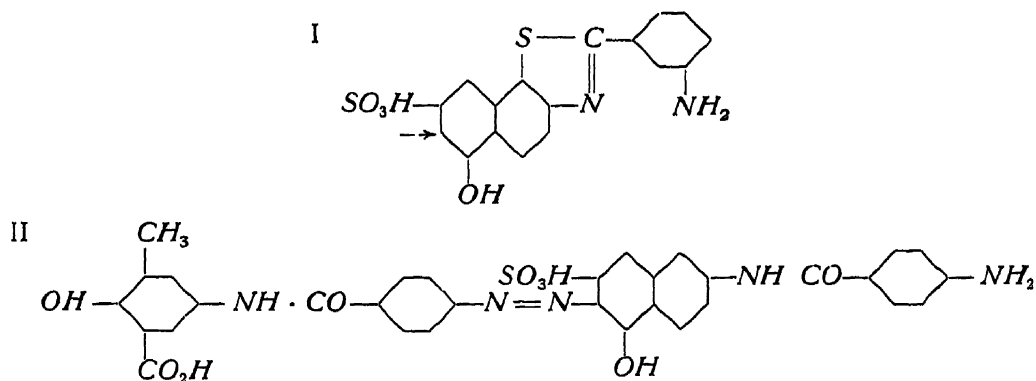
SO_3H—[Naphthalin, OH]—NH—CO—⟨C₆H₄⟩—NH_2 (m)

SO_3H—[Naphthalin, OH]—N(—N=N—)—⟨C₆H₄⟩—NH_2

SO_3H—[Naphthalin, OH]—N(—N—N—)—⟨C₆H₄⟩—NH_2

Sie werden gekuppelt mit Anilin, p-Phenylendiamin und Derivaten, α-Naphthylamin u.s.w., z.B. Rosanthren A = Anilin → m-Aminobenzoyl-J-Säure → β-Naphthol (auf der Faser). Andere Marken sind Rosanthrenorange R, Rosanthren AW, B, Rosanthrenbordeaux B, Rosa B und Violett 5R. Die direkten Farbungen sind unbrauchbar, sie werden mit β-Naphthol (ev. Resorcin) nachentwickelt. Die Nuance ändert sich dabei durch die eingeführte externe Azogruppe nur wenig, dafür werden die Echtheiten, vor allem die Waschechtheit, infolge der Schwerlöslichkeit des gebildeten Farbstoffes bedeutend gesteigert.

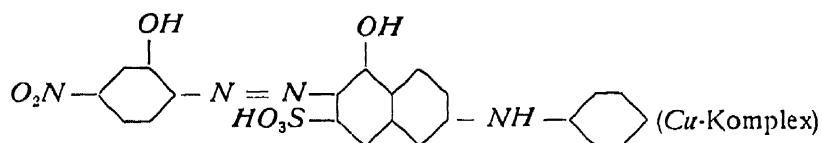
Ahnliche Farbstoffgruppen bringt *Bayer* in den Handel, Derivate des J-Säurethiazols I (Diazobrillantscharlache, Diazoechtscharlache) und des Diazolichtscharlach 5BL II.

I

II

Wie der Name sagt, sind es ebenfalls Entwicklungsfarbstoffe; sie sind von ausgezeichneter Reinheit und Echtheit.

Uber die Darstellung der erwahnten J-Saure-Derivate vgl D R. P 146375, 151017, *Friedlander* 7, 435–439, D R P 214658, *Friedlander* 9, 411 (*Ciba*), D. R P 165126/7, *Friedlander* 8, 186–188, D R P 268791, *Friedlander* 11, 396 (*Bayer*).

f) Nach einer neuen und wertvollen Erfindung der *Ciba* ist eine ganze Gruppe von sehr licht- und waschechten Direktfarbstoffen vom Typus des Chlorantinlichtviolетts *BLN*

(*Cu*-Komplex)

dargestellt worden Es sind beizenziehende Baumwollazofarbstoffe, die in Substanz, ev auf der Faser bzw. im Farbebad mit Metallsalzen (insbesondere Kupfersalzen) behandelt werden Das Chlorantinlichtviolett 4 *BLN*, ferner die Marken BLN, RL, 2 RL gehoren zu den lichtechtesten Direktviolett des Handels. Ebenfalls Vertreter dieser Reihe sind Chlorantinlichtbraun *BRL*, 3GL, Chlorantinlichtrubin *RL* u. s w.

2. *Benzidinfarbstoffe*

Sie leiten sich ab vom Benzidin und seinen Substitutionsprodukten. Die wichtigsten sind:

Benzidin

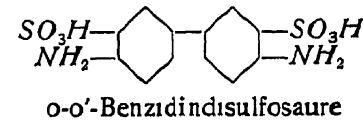
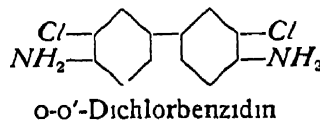
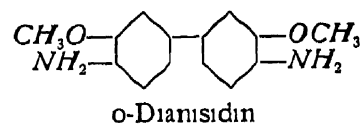
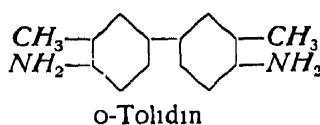
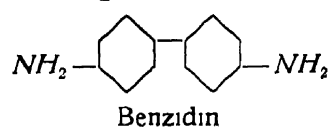
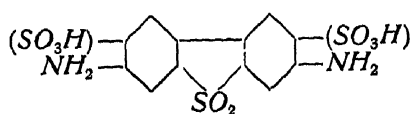
o-Tolidin

o-Dianisidin

o-Nitrobenzidin

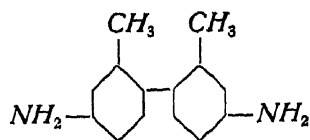
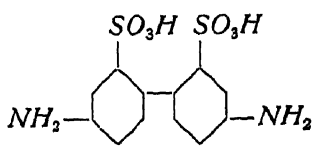
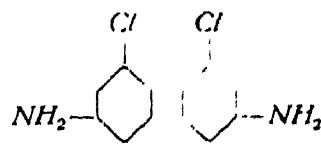
o-o'-Dichlorbenzidin

o-o'-Benzidindisulfosaure

(SO_3H)—NH_2—[Ring]—[Ring]—(SO_3H)—NH_2, SO_2

Benzidinsulfon(-disulfosäure)

Die dem Sulfon entsprechenden Fluoren $-CH_2-$ und Carbazolderivate $-NH-$ werden heute nicht mehr verwendet. Alle diese Basen geben vorwiegend substantive Azofarbstoffe, typische Baumwoll- und Kunstseidenfarben. Durch m-Substitution im Benzidinkern (außer bei Ringbildung, Sulfon!) erhält man Farbstoffe, die unerwarteterweise Affinität zur Wolle besitzen, Baumwolle kaum mehr färben:

CH_3 CH_3 — NH_2—[Ring]—[Ring]—NH_2 m-Tolidin

SO_3H SO_3H — NH_2—[Ring]—[Ring]—NH_2 m-m'-Benzidindisulfosäure

Cl Cl — NH_2—[Ring]—[Ring]—NH_2 m-m'-Dichlorbenzidin

Das Benzidin und seine Homologen lassen sich glatt tetrazotieren, während die Diazotierung nur auf Umwegen gelingt und praktisch nicht in Frage kommt. Dennoch sind gemischte Farbstoffe leicht darzustellen, weil sich die beiden Diazogruppen verschieden verhalten; die eine kuppelt leicht, die andere schwer, abhängig von der Kupplungskomponente. Man verwendet darum als erste Komponente schwerkuppelnde Verbindungen, wie Salicylsäure, Naphthionsäure, Amido-R-Säure, H-Säure (sauer) u. s. w., alsdann fällt der Monoazodiazokörper, die sog. Zwischenverbindung, quantitativ aus.

Mit leichter zu kombinierenden Komponenten wie Resorcin, Chromotropsäure u. s. w. entsteht neben dem Monoazofarbstoff immer Disazofarbstoff, deren Menge allerdings durch essigsaure Kupplung sehr zurückgedrängt wird. Diese Zwischenverbindung ist recht beständig, was wichtig ist, weil die Endkupplung oft sehr lange dauert und bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden muß (schwer reagierende Kupplungskomponenten). Wenn möglich, soll eine ätzalkalische Kombination vermieden werden. Die Diazoverbindungen des o-Tolidins und o-Dianisidins kuppeln schlechter als die des Benzidins; die erste gibt nur schwer eine Zwischenverbindung mit Salicylsäure, die zweite überhaupt nicht.

Neben den einheitlichen und gemischten Benzidindisazofarbstoffen sind eine Reihe Tris- und Tetrakisderivate bekannt. Es sind zahlreiche Variationen möglich. Hier soll nur eine Auswahl der wichtigsten Vertreter getroffen werden.

1. Farbstoffe vom Typus Diamin $\begin{matrix}\nearrow A\\ \searrow A\end{matrix}$

Benzidin → 2 *Mol* Salicylsäure = Chrysamin G (*Bayer*)
o-Tolidin → 2 *Mol.* o-Kresotinsäure = Chrysamin R

Beide sind schwerlösliche, lichtechte rotstichige Gelb, speziell für Druck mit Chromacetat geeignet.

o-Tolidin → 2 *Mol* Toluylendiaminsulfosäure = Toluylenorange R
o,o-Benzidindisulfosäure → 2 *Mol* Nitro-m-phenylendiamin = Pyraminorange

Der wichtigste Farbstoff dieser Art ist das von BOTTIGER (1884) als erster Benzidinfarbstoff dargestellte Kongorot, Benzidin → 2 *Mol* Naphthionsäure, ein schönes, aber säureunechtes Produkt (die freie Farbstoffsäure ist blau, Indicator). Die Zwischenverbindung bildet sich leicht und schnell, während das 2. *Mol* Naphthionsäure, in 20%igem Überschuß angewendet, mehrere Tage einwirken muß, bis die Kuppelung vollendet ist. Benzopurpurin 4 B und 10 B sind die analogen Farbstoffe aus o-Tolidin und o-Dianisidin, sie entstehen noch schwerer, sind aber weniger säureempfindlich. Mit 2,6- und 2,7-Naphthylaminsulfosäure an Stelle der Naphthionsäure entstehen die Deltapurpurine. Toluylenrot RT ist o-Dichlorbenzidin → 2 *Mol* Amino-R-Säure.

Die unechten, aber billigen Farbstoffe der Kongoreihe sind immer noch wichtige Produkte; man verwendet sie viel als Anilinschwarzgrundlage. Eine Nachbehandlung

mit Solidogen (*M. L. B*), um die Säureempfindlichkeit herabzusetzen, hat sich nicht eingebürgert. Die Nachkupferung behufs Erhöhung der Wasch- und Lichtechtheit liefert in der Rotreihe zu stumpfe Töne.

Blaue Farbstoffe erhält man beim Ersatz der NH_2-Gruppen im „Kongo" durch *OH*-Gruppen. Der erste Vertreter ist das von DUISBERG dargestellte Benzazurin G (*Bayer*) = o-Dianisidin → 2 *Mol.* NEVILLE-WINTHER-Säure.

Sulfonazurin D (*Bayer*) ist die Kombination o,o-Benzidin-sulfon-disulfosäure → 2 *Mol* Phenyl-α-naphthylamin.

Diaminviolett N = Benzidin → 2 *Mol.* γ-Säure sauer, die alkalische Kupplung ergibt das Diaminschwarz BN, das, mit β-Naphthol entwickelt, ein ziemlich echtes Schwarz ergibt.

Schönere und echtere Produkte entstehen bei Verwendung von 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren, z. B

Benzidin → 2 *Mol* H-Säure (alkal.) = Diaminblau 2 B (*Cassella*).

o-Dianisidin → 2 *Mol.* H-Säure (alkal.) = Diaminreinblau.

o-Dianisidin → 2 *Mol.* 1,8,2,4-Aminonaphtholdisulfosäure = Chicagoblau 6 B (*Agfa*) (das reinste Blau der Direkt-Serie).

Alle diese blauen Kombinationen werden durch Nachkupfern auf der Faser grüner und echter, dafür aber in der Nuance stumpfer, doch verliert sich diese Wirkung beim Waschen wieder.

2 Farbstoffe vom Typus Benzidin $<^{1}_{2}$ ↗A ↘B sind von Bedeutung für die Darstellung von säureechten Rot an Stelle der Kongo und von Schwarz.

Benzidin < ↗Salicylsäure ↘Naphthionsäure = Benzoorange R (*Bayer*)

Benzidin < ↗Salicylsäure ↘γ-Säure (sauer) = Diaminechtrot F (*Cassella*)

Die alkalische Kupplung mit γ-Säure ergibt das Diaminbraun M

Benzidin < ↗Phenol ↘Amido-R-Säure = Brillantkongo G (*Agfa*)

Benzidin < ↗G-Säure ↘Phenol, äthyliert = Diaminscharlach B (*Cassella*)

Benzidin < ↗H-Säure (alkal.) ↘γ-Säure (alkal.) ist das wichtige Diaminschwarz BH (*Cassella*), es wird auf der Faser mit β-Naphthol oder m-Phenylendiamin nachentwickelt

Durch Verwendung eines Monoazofarbstoffes als erste oder zweite Komponente lassen sich ebenfalls wichtige Produkte darstellen.

Benzidin < 1 ↗Salicylsäure, 2 ↘H-Säure ← (sauer) p-Nitranilin = Diamingrün G (*Cassella*)

Benzidin < 1 ↗H-Säure ← (sauer) p-Nitranilin, 2 ↘Phenol = Diamingrün B

Das p-Nitranilin läßt sich durch Chloraniline ersetzen, die H-Säure durch S-Säure oder M-Säure, Chloramingrün (*Sandoz*), Columbiagrün (*Agfa*).

Benzidin < ↗Salicylsäure ↘Sulfochrysoidin = Dianilbraun 3 GN (*M L B*)

3 Farbstoffe vom Typus Benzidin $\langle {}^{1}\nearrow A \xleftarrow{2} B,\ {}_{3}\searrow C$

Als einziges Beispiel sei der wichtigste Benzidinfarbstoff, das Direkttiefschwarz EW (*Bayer*), genannt.

$$NH_2-\langle C_6H_3 \rangle(NH_2)-N=N-\langle C_6H_4 \rangle-\langle C_6H_4 \rangle-N=N-C_{10}H_2(NH_2)(OH)(SO_3H)_2-N=N-\langle C_6H_5 \rangle$$

Es entsteht durch Kupplung von Tetrazodiphenyl mit 1 *Mol* H-Saure sauer; darauf kombiniert man mit 1 *Mol.* Diazobenzol (alkal.) in o-Stellung zum H-Säure-Hydroxyl; zuletzt kuppelt man mit m-Phenylendiamin. Auch m-Toluylendiamin und Gemische beider werden verwendet. Man erhalt auf Baumwolle, Kunstseide und Leder ein tiefes Schwarz von mäßigen Echtheiten (die Säureechtheit ist ziemlich gut), die Baumwollfarbungen, mit Formaldehyd nachbehandelt, sind sehr waschecht. Formalschwarz C, G, T u. s. w. (*Geigy*), Plutoformschwarz (*Bayer*)

4 Farbstoffe vom Typus Benzidin $\langle {}^{1}\nearrow A \xrightarrow{2} B,\ {}_{3}\searrow C$ oder Benzidin $\langle {}^{1}\nearrow A,\ {}_{2}\searrow B \xrightarrow{3} C$

werden erhalten, indem man eine Aminozwischenverbindung oder einen gemischten Monoaminodisazofarbstoff diazotiert und kombiniert, im ersten Fall mit 2 *Mol*, im zweiten mit 1 *Mol.* einer Kupplungskomponente.

o-Tolidin $\langle$ ↗α-Naphthylamin ⟶ ε Saure, ↘ε-Saure $\rangle$ = Kongoechtblau (*Agfa*)

Benzidin $\langle$ ¹↗Salicylsaure, ₂↘α-Naphthylamin $\xrightarrow{3}$ H-Saure $\rangle$ = Benzoolive (*Bayer*)

Die Benzidinfarbstoffe besitzen im allgemeinen schlechte farberische Eigenschaften Durch Nachbehandlung der Farbstoffe auf der Faser hat man versucht, die Echtheiten zu verbessern, so mit Formaldehyd besonders fur waschechte Schwarz, mit Kupfersalzen fur blaue Kombinationen m-Phenylendiamin- und Resorcinderivate werden oft mit diazotiertem p-Nitranilin nachentwickelt Nitrazolfarben (*Cassella*) und Paraphorfarben (*M L B*) (Nitrazol ist diazotiertes p-Nitroanilin als bestandiges Nitrosamin), ebenso werden Aminofarbstoffe auf der Faser diazotiert und kombiniert mit β-Naphthol, Resorcin, m-Phenylendiamin

Benzidinfarbstoffe auf Wolle. Wie schon erwähnt, lassen sich einige Benzidinfarbstoffe auch auf Wolle färben, z B Diaminechtrot F, andere, vor allem bei m-Substitution im Benzidin, sind typische Wollfarbstoffe

m-m'-Benzidindisulfosaure ⟶ 2 *Mol* Salicylsaure = Chromocitronin R (fur Druck), m-m'-Benzidindisulfosaure ⟶ 2 *Mol.* β-Naphthol = Saureanthracenrot G (*Bayer*) Die Marken B und 3 B sind die entsprechenden o-Tolidin- und o-Dianisidindisulfosaurederivate

Einige der wichtigen Polarfarbstoffe (*Geigy*) gehoren ebenfalls dieser Reihe an, z. B. ist das Polarrot G die Kombination

Benzidin $\langle$ ↗G-Saure, ↘Phenol $\rangle$

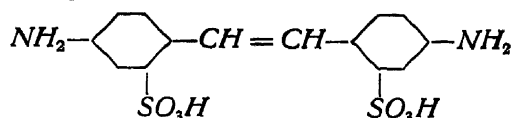
(verestert mit Toluolsulfochlorid)

$$C_7H_7-SO_2\ O-\langle C_6H_4 \rangle-N=N-\langle C_6H_4 \rangle-\langle C_6H_4 \rangle-N=N-C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$$

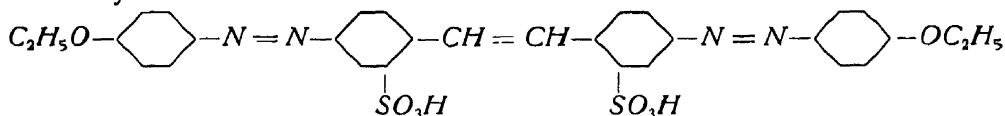
Es leitet sich ab vom Diaminscharlach G (s. d.); an Stelle der Äthylierung tritt die Toluolsulfonierung. Andere Marken sind Polarrot RS, B, 3 B, Polarorange R u. s. w. Alle diese Benzidinwollfarbstoffe sind von ausgezeichneter Walk- und Lichtechtheit; ja die Polarfarbstoffe gehören zu den echtesten Produkten

3. *Stilbenfarbstoffe.*

Wie das Benzidin, so gibt auch die Diaminostilbendisulfosäure

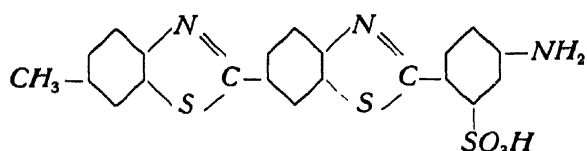
$$NH_2-C_6H_3(SO_3H)-CH=CH-C_6H_3(SO_3H)-NH_2$$

Farbstoffe mit substantivem Charakter. Zwar stellt man die meisten Derivate nicht aus dieser wohldefinierten Säure her, sondern erhält sie direkt als Kondensationsprodukte durch Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure in wässeriger Lösung bei erhöhter Temperatur. Da aber aus allen diesen Farbstoffen bei der Reduktion Diaminostilbendisulfosäure (50—60 % des Gewichtes, ev. Diaminodibenzyldisulfosaure, wenn die Reaktion mit weniger Natronlauge und bei tieferer Temperatur ausgeführt wird) entsteht, so fassen wir sie als Stilbenverbindungen auf. Das Kondensationsprodukt aus p-Nitrotoluolsulfosäure und Natronlauge ist das Sonnengelb G, 3 G (*Geigy*), Mikadogelb. Wird es mit Hypochlorit oxydiert, so erhält man das Polyphenylgelb (*Geigy*), Naphthamingelb 2 G (*Kalle*). Bei der Reduktion mit Na_2S entsteht das Mikadoorange G, R, 2 R, Polyphenylorange Die Nuancen und Echtheiten variieren bei Anwendung verschiedener Reaktionsbedingungen Alle diese Farbstoffe sind trotz ihrer mäßigen Echtheiten — nur Polyphenylgelb ist einigermaßen licht- und chlorecht — noch immer wichtig; sie haben den Vorteil, Wolle und Seide garnicht anzufärben. Führt man die Kondensation in Gegenwart von Aminen aus, so entstehen eine Reihe bemerkenswerter Farbstoffe (*Geigy*), z B. mit p-Aminophenol = Arnicagelb, äthyliert Diphenylchrysoin G, mit Benzidin = Chicagoorange, p-Phenylendiamin = Diphenylorange RR, Dimethyl-γ-Säure = Diphenylcatechin G, Dehydrothio-p-toluidin = Diphenylechtgelb G. *Cassella* verwendet an Stelle der Amine p-Aminomonoazofarbstoffe Diaminechtorange EG, ER

Das bedeutendste Produkt ist das goldgelbe, gut lichtechte Chrysophenin G (*Leonhardt*), die Kombination Tetrazostilbendisulfosäure → 2 *Mol* Phenol (Brillantgelb) und äthyliert.

$$C_2H_5O-C_6H_4-N=N-C_6H_3(SO_3H)-CH=CH-C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_6H_4-OC_2H_5$$

Hessischgelb, Hessischpurpur und -brillantpurpur (*Leonhardt*) sind die entsprechenden Farbstoffe, bei deren Aufbau Phenol-, β-Naphthylamin- und 2,6-Naphthylaminsulfosaure verwendet wurde.

4. *Thiazolfarbstoffe.*

Die kleine, aber dennoch wichtige Gruppe der Thiazolfarbstoffe verdankt ihre substantiven Eigenschaften dem Thiazolring (vgl. auch J-Säurethiazole). Der erste Vertreter ist das von GREEN (1887) entdeckte Primulin, eine Bisdehydrothio-p-toluidinsulfosäure, ein reines aber unechtes Gelb (mit Hypochlorit behandelt, entsteht ein echtes Gelb, Naphthamingelb R, Chloramingelb).

$$CH_3-C_6H_3\left<{N \atop S}\right>C-C_6H_3\left<{N \atop S}\right>C-C_6H_3(SO_3H)-NH_2$$

Es wird erhalten aus p-Toluidin durch Schwefelschmelze und nachträgliche Sulfurierung, s. auch Primulin. Durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser mit β-Naphthol entsteht das

wasch- und lichtechte Primulinrot, der erste Entwicklungsfarbstoff, der Vorlaufer auch der wichtigen Benzoechtscharlache und Rosanthrene. Verwendet man an Stelle von β-Naphthol m-Phenylendiamin oder Athyl-β-naphthylamin, so erhält man das Alkalibraun und Primulinbordeaux; auch Phenol und Resorcin werden gebraucht.

In der Primulinschmelze ist immer ein zweites Produkt vorhanden, das Dehydrothio-p-toluidin. Eine Trennung erfolgt leicht mit Sprit oder über das Ammonsalz ihrer Sulfosäuren Durch Oxydation der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit Hypochlorit zum Azofarbstoff entsteht das licht- und vollkommen chlorechte Naphthamingelb NN (*Kalle*).

CH_3—[C₆H₃(N)(S)C]—C₆H₄—NH_2

Das basische, rein grüngelbe Thioflavin T und das saure Thioflavin S sind methylierte Derivate des Dehydrothio- p-toluidins und seiner Monosulfosäure (*Cassella*).

Von Interesse sind auch die eigentlichen Azofarbstoffe dieser Reihe, die Kupplungsprodukte von diazotiertem Primulin und Dehydrothio-p-toluidin. Sie färben Baumwolle und Wolle ziemlich echt und haben namentlich für Halbwolle eine gewisse Bedeutung.

Dehydrothio-p-toluidin → Salicylsaure = Oriolgelb (*Geigy*) fur Chromdruck
" " " → SCHÄFFER-Saure = Thiazinrot GN (*BASF*)
" " " → NEVILLE-WINTHER-Saure = Thiazinrot R
" " " → 1,3,8 Naphtholdisulfosaure = Erika 2 GN (*Agfa*)
" " " → γ-Saure = Erika G (*Agfa*)
" " " → Amido-R-Saure = Salmrot (*Agfa*)
" " " → 1,8,4-Dioxynaphthalinsulfosaure = Brillantgeranin (*Bayer*)
" " " → 1,8,3,6-Chlornaphtholdisulfosaure = Diaminrosa (*Cassella*)
Primulin → m-Phenylendiaminsulfosaure = Baumwollorange G (*BASF*)
" → SCHAFFER-Saure = Thiazinrot G

Das schönste und zugleich wichtigste Produkt ist das Erika Z extra, ein reines Rosa aus Dehydrothio-m-xylidin → 1,3,8-Naphtholdisulfosaure

Eine wichtige und interessante Neuerung auf dem Gebiete der Direktfarbstoffe rührt von der *Ciba* her. Sie stellt komplizierte Farbstoffe her, ausgehend vom Cyanurchlorid. Dieses reagiert leicht 1-, 2- oder 3mal mit Aminen, Aminonaphtholsulfosauren oder Aminoazofarbstoffen unter Austritt von Salzsaure, die erhaltenen Verbindungen konnen weiter gekuppelt oder diazotiert und gekuppelt werden Hierher gehoren unter anderem der echteste und schonste grune Direktfarbstoff, das Chlorantinlichtgrun BL und eine Reihe weiterer sehr lichtechter Farbstoffe, wie das Chlorantinlichtblau 8 GL, das Chlorantinlichtrot 5 GL u s w, verschiedene Direktscharlachmarken, ferner das außergewohnlich reine Direktbrillantrosa B und 3 B, dann verschiedene Diazobraun, Diazoechtgelb 3 GLL, 3 RL, Diazoechtgrun BL, GL und Chromdruckrot 3 B und R

(Cyanurchlorid: ring C(Cl)–N=C(Cl)–N=C(Cl)–N=)

Die ersten echten direkten Baumwollfarbstoffe wurden zuerst von *Bayer* als Benzolichtfarben herausgebracht Dann kam die *Ciba* mit einer vollstandigen Serie ihrer Chlorantinlichtfarben (s o) Die *I G* nennt seit kurzem die echten Direktfarben aller *I G*-Firmen Siriusfarben. *Geigy* nennt die dahin gehorigen Farbstoffe Diphenylechtfarben und *Sandoz* Chloraminlichtfarben Die weniger echten Produkte sind Dianilfarben (*I. G.*), Chlorantin-, Direkt- und Direktechtfarben (*Ciba*), Diphenyl- und Polyphenylfarben (*Geigy*), Chloraminfarben (*Sandoz*) u s w

Entwicklungsfarbstoffe.

Wie erwahnt, erhalten viele Azofarbstoffe ihre wertvollen farberischen Eigenschaften erst durch Nachentwicklung auf der Faser, so die Rosanthrene, Diazoscharlache, Nitrazolfarben, die Diaminogene, Diaminschwarz und Sambesischwarz u. s w Daneben gibt es eine Reihe von Farbstoffen, die infolge ihrer Unloslichkeit auf der Faser dargestellt werden müssen. Sie sind alsdann fast ohne Ausnahme gut

waschechte, oft auch lichtechte Produkte. Der erste Vertreter war das heute noch wichtige Paranitranilinrot. Es wird dargestellt durch Imprägnieren (Klotzen) der Baumwolle mit β-Naphthol (in ätzalkalischer türkischrotölhaltiger Lösung) und nachträgliche Entwicklung der getrockneten Grundierung mit diazotiertem p-Nitranilin; Passage durch eine mit Natriumacetat abgestumpfte Lösung Verwendet man p-Nitro-o-toluidin oder Nitro-o-anisidin, so erhält man orange (Azoorange NA) (*M. L B.*), mit Nitro-p-phenetidin und Nitro-p-anisidin blaustichigrote (Azorosa NA), mit α-Naphthylamin granatrote Nuancen. Dianisidin ergibt ein Blau, Dianisidinblau, Benzidin + Dianisidin = Azoschwarzbase O (*M. L. B.*) ein Schwarz; beide Färbungen sind nicht sehr echt. Alle diese Farbstoffe sind namentlich im Druck wichtig; man erhält auf einfache Weise durch Aufdrucken der verschiedensten Diazokörper auf die einheitlich grundierte Ware Muster in allen Nuancen. Statt β-Naphthol verwendet *Cassella* für Schwarzkombinationen 1,6- und 1,7-Aminonaphthol (Naphthol BD).

Von außerordentlich großer Bedeutung für die gesamte Baumwollfärberei war die Einführung der Naphthol-AS-Farben (*Griesheim*). Es sind dem p-Nitranilinrot verwandte Farbstoffe, wobei an Stelle von β-Naphthol die 2,3-Oxynaphthoesäurearylide Verwendung finden und als Diazokomponente alle möglichen diazotierten Basen. Die 2,3-Oxynaphthoesäurearylide haben bereits Affinität zur Faser; sie lassen sich darum viel leichter und gleichmäßiger grundieren, außerdem muß die geklotzte Ware vor dem Entwickeln nicht getrocknet werden. Die Echtheiten der Rottöne reichen fast an diejenigen des Alizarins, ja gewisse Kombinationen ergeben Färbungen, welche die Echtheitseigenschaften der Indanthrenfarbstoffe zeigen. In Anbetracht dieser beiden Vorteile, leichtere Färbeweise, ausgezeichnete Echtheit, ist es nicht erstaunlich, daß die alten Entwicklungsfarbstoffe wie auch viele der schlechten Direktfarben langsam aus der Praxis verdrängt werden.

1 Naphthol-AS-Grunde

Naphthol AS G	Di-Acetessig-o-tolidid (für Gelb),
Naphthol AS SW	2,3-Oxynaphthoesäure-β-naphthalid,
Naphthol AS BO	2,3-Oxynaphthoesäure-α-naphthalid,
Naphthol AS RL	2,3-Oxynaphthoesäure-p-anisidid,
Naphthol AS BS	2,3-Oxynaphthoesäure-m-nitranilid,
Naphthol AS	2,3-Oxynaphthoesäure-anilid,
Naphthol AN	2,3-Oxynaphthoesäure-p-nitranilid,
Naphthol AS D	2,3-Oxynaphthoesäure-o toluidid,
Naphthol AS TR	2,3-Oxynaphthoesäure-5-chlor-o-toluidid.

2 Naphthol-AS-Entwickler (Basen)

Echtgelb-Base (zu AS G)	o-Chloranilin,
Echtrot-RL-Base (zu AS RL)	5-Nitro-2-aminotoluol,
Echtschwarz-LB-Base (zu AS SW)	o-Phenetidin, gekuppelt mit α-Naphthylamin,
Echtorange-R-Base	m-Nitranilin,
Echtscharlach-G-Base	4-Nitro-2-aminotoluol,
Echtscharlach-R-Base	4-Nitro-2-aminoanisol,
Echtrot-G-Base, auch GL-Base	3-Nitro-4-aminotoluol,
Echtrot-3GL-Base	4-Nitro-2-chloranilin,
Echtrot-R-Base	4-Chlor-2-aminoanisol,
Echtrot-BB-Base	o-Anisidin,
Echtrot-B-Base	5-Nitro-2-aminoanisol,
Echtgranat-B-Base	α-Naphthylamin,
Echtgranat-G-Base	o-Aminoazotoluol,
Echtscharlach-TR-Base	6-Chlor-2-toluidin,
Echtrot-TR-Base	5-Chlor-2-toluidin,
Echtrot-KB-Base	4-Chlor-2-toluidin

Neuerdings verwendet man als Echtrotbasen auch o-Aminodiphenyläther und Halogenderivate (*Ciba*), für Schwarzbasen die Kupplungsprodukte von p-Xylidin und m-Amino-p-kresoläther mit 1-Amino-2-dimethylamino-5-chlor-oder-5-nitrobenzol. Die Echtsalze sind die diazotierten Basen in stabilisierter Form (Diazotat, Nitrosamin, $ZnCl_2$ Doppelverbindung u. s w), die Rapidechtfarbstoffe die Mischungen von

wasch- und lichtechte Primulinrot, der erste Entwicklungsfarbstoff, der Vorlaufer auch der wichtigen Benzoechtscharlache und Rosanthrene. Verwendet man an Stelle von β-Naphthol m-Phenylendiamin oder Athyl-β-naphthylamin, so erhält man das Alkalibraun und Primulinbordeaux; auch Phenol und Resorcin werden gebraucht.

In der Primulinschmelze ist immer ein zweites Produkt vorhanden, das Dehydrothio-p-toluidin. Eine Trennung erfolgt leicht mit Sprit oder über das Ammonsalz ihrer Sulfosäuren Durch Oxydation der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit Hypochlorit zum Azofarbstoff entsteht das licht- und vollkommen chlorechte Naphthamingelb NN (*Kalle*).

CH_3–[N, S, C]–C–⟨ ⟩–NH_2

Das basische, rein grüngelbe Thioflavin T und das saure Thioflavin S sind methylierte Derivate des Dehydrothio-p-toluidins und seiner Monosulfosäure (*Cassella*).

Von Interesse sind auch die eigentlichen Azofarbstoffe dieser Reihe, die Kupplungsprodukte von diazotiertem Primulin und Dehydrothio-p-toluidin. Sie färben Baumwolle und Wolle ziemlich echt und haben namentlich für Halbwolle eine gewisse Bedeutung.

Dehydrothio-p-toluidin → Salicylsaure = Oriolgelb (*Geigy*) fur Chromdruck
„ „ „ → SCHÄFFER-Saure = Thiazinrot GN (*BASF*)
„ „ „ → NEVILLE-WINTHER-Saure = Thiazinrot R
„ „ „ → 1,3,8 Naphtholdisulfosaure = Erika 2 GN (*Agfa*)
„ „ „ → γ-Saure = Erika G (*Agfa*)
„ „ „ → Amido-R-Saure = Salmrot (*Agfa*)
„ „ „ → 1,8,4-Dioxynaphthalinsulfosaure = Brillantgeranin (*Bayer*)
„ „ „ → 1,8,3,6-Chlornaphtholdisulfosaure = Diaminrosa (*Cassella*)
Primulin → m-Phenylendiaminsulfosaure = Baumwollorange G (*BASF*)
„ → SCHAFFER-Saure = Thiazinrot G

Das schönste und zugleich wichtigste Produkt ist das Erika Z extra, ein reines Rosa aus Dehydrothio-m-xylidin → 1,3,8-Naphtholdisulfosaure

Eine wichtige und interessante Neuerung auf dem Gebiete der Direktfarbstoffe rührt von der *Ciba* her. Sie stellt komplizierte Farbstoffe her, ausgehend vom Cyanurchlorid. Dieses reagiert leicht 1-, 2- oder 3mal mit Aminen, Aminonaphtholsulfosauren oder Aminoazofarbstoffen unter Austritt von Salzsaure, die erhaltenen Verbindungen konnen weiter gekuppelt oder diazotiert und gekuppelt werden Hierher gehoren unter anderem der echteste und schonste grune Direktfarbstoff, das Chlorantinlichtgrun BL und eine Reihe weiterer sehr lichtechter Farbstoffe, wie das Chlorantinlichtblau 8 GL, das Chlorantinlichtrot 5 GL u s w, verschiedene Direktscharlachmarken, ferner das außergewohnlich reine Direktbrillantrosa B und 3 B, dann verschiedene Diazobraun, Diazoechtgelb 3 GLL, 3 RL, Diazoechtgrun BL, GL und Chromdruckrot 3 B und R

Cl
C
N *N*
ClC *CCl*
N

Die ersten echten direkten Baumwollfarbstoffe wurden zuerst von *Bayer* als Benzolichtfarben herausgebracht Dann kam die *Ciba* mit einer vollstandigen Serie ihrer Chlorantinlichtfarben (s o) Die *I G* nennt seit kurzem die echten Direktfarben aller *I G*-Firmen Siriusfarben. *Geigy* nennt die dahin gehorigen Farbstoffe Diphenylechtfarben und *Sandoz* Chloraminlichtfarben Die weniger echten Produkte sind Dianilfarben (*I. G.*), Chlorantin-, Direkt- und Direktechtfarben (*Ciba*), Diphenyl- und Polyphenylfarben (*Geigy*), Chloraminfarben (*Sandoz*) u s w

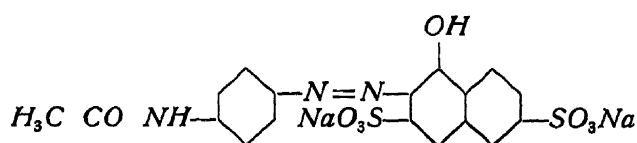
Entwicklungsfarbstoffe.

Wie erwahnt, erhalten viele Azofarbstoffe ihre wertvollen farberischen Eigenschaften erst durch Nachentwicklung auf der Faser, so die Rosanthrene, Diazoscharlache, Nitrazolfarben, die Diaminogene, Diaminschwarz und Sambesischwarz u. s w Daneben gibt es eine Reihe von Farbstoffen, die infolge ihrer Unloslichkeit auf der Faser dargestellt werden müssen. Sie sind alsdann fast ohne Ausnahme gut

orange, zwei Dinitrodiphenylaminen und einem Trinitrodiphenylamin. In Alkohol leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten die Nitrodiphenylamine krystallinisch aus. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade grünlichgelb, sehr carbonisier- und alkaliecht. *Ristenpart*

Azofuchsin (*I. G.*), saure Azofarbstoffe für Wolle. Seide bleibt in kochendem, stark saurem Bade fast weiß. Egalisiert gut und ist sehr licht- und schwefelecht, dagegen wenig walk- und waschecht. Durch Nachchromen schlägt die Farbe in Violettschwarz um. Im Handel sind die Marken 6 B (säureecht), G und 4 G extra (dekaturecht, mit Rongalit ätzbar). *Ristenpart*

Azogelb G extra *konz.* O, S (*I. G.*), M. (*Durand*), I (*Ciba*) entsprechen Azoflavin S *Ristenpart*

Azogrenadin S (*I G.*), saurer Azofarbstoff aus Acetyl-p-phenylendiamin und 1-Naphthol-3,6-disulfosäure (*Chem.-Ztg.* **24**, 493 [1900]). Braunrotes Pulver, färbt Wolle und Seide in saurem Bade sehr schwefel-, reib- und ziemlich lichtecht rot und gut gleich. *Ristenpart.*

OH

$H_3C\ CO\ NH—C_6H_4—N{=}N—C_{10}H_3(NaO_3S)—SO_3Na$

Azoldruckfarbstoffe (*I G.*) [1925] sind Beizenfarbstoffe für den Kattundruck mit Chromacetat; sie sind leicht löslich und mit Rongalit C-Citrat weiß ätzbar. Die Drucke sind sehr wasch- und chlorecht und gut lichtecht. Hierhin gehoren: Azoldruckbordeaux B extra; -braun 3 BL; -rot 2 B extra; -rot R extra und -violett 2 R extra. *Ristenpart.*

Azolederbraun B (*I. G.*) ist ein saurer Farbstoff für chromgare Ziegenfelle; man färbt die gut entsäuerten Felle im Faß bei 60° anfangs neutral, nach 20′ mit 1 *cm*³ Ameisensäure (85%) auf 1 *l* Bad und laßt noch 15′ laufen. *Ristenpart*

Azolitmin ist der blaue Farbstoff des Lackmus (s. d. unter Farbstoffe, pflanzliche).

Das Azolitmin ist ein dunkelrotbraunes, amorphes Pulver, das kaum von Wasser, Alkohol und Aceton, aber gut von Essigsaure aufgenommen wird Es lost sich leicht in Ammoniak und wird durch Salzsaure wieder daraus abgeschieden Die Losung in Alkalien ist blau, wird mit Saure rot, und darauf beruht auch seine Verwendung als Indicator Nach dem *D R. P* 262 838 von J Mayer, Landau, soll hochempfindliches Azolitmin derart hergestellt werden, daß man Lackmus mit starker Schwefelsaure vermischt, die Mischung, nachdem sie trocken geworden ist, pulverisiert und hierauf mit starkem Alkohol extrahiert Durch Eingießen des Extraktes in kaltes Wasser scheidet sich hochempfindliches Azolitmin aus *F Ullmann*

Azomarineblau B (*Ciba*) entspricht Azosäureblau B (*I G.*) *Ristenpart*

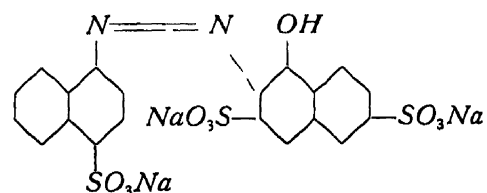
Azomerinoschwarz B [1902] und BN [1908] (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe, die besonders fur Damenkonfektionsstoffe gebraucht werden, da sie gut egalisieren und Baumwolleffekte nicht anfarben. *Ristenpart*

Azoorseille BB (*I G.*), saurer Azofarbstoff für Wolle. *Ristenpart.*

Azopatentschwarz BK, TK (*I. G.*) [1904], saure Azofarbstoffe, geben ein licht- und säureechtes Schwarz auf Wolle. *Ristenpart*

Azophloxin 2 G (*I. G.*) und **Azorhodin** 2 G (*Sandoz*) entsprechen Aminonaphtholrot G. **Azorhodin** 6 B (*Sandoz*) entspricht Aminonaphtholrot 6 B. *Ristenpart*

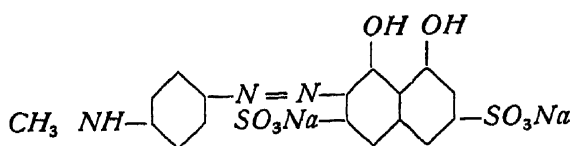
$N{=}N\quad OH$

$C_{10}H_6(SO_3Na)—N{=}N—C_{10}H_3(NaO_3S)—SO_3Na$

Azorot A, N (*I G*) sind saure Azofarbstoffe aus Naphthionsäure und 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, braune Pulver, färben Wolle karmoisinrot *Ristenpart*

Azorubin (*Ciba, Sandoz*) A, G, L, S (*I. G*) entsprechen Azochromblau R. *Ristenpart*

Azosäurefarbstoffe (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe fur Wolle.

Azosäureblau B (auch *Sandoz*), aus p-Aminomethylanilin und 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure *D.R.P.* 70885 und 77169 (*Friedländer* 3, 598 und 1007).

$CH_3\ NH-C_6H_4-N=N-C_{10}H_3(OH)_2(SO_3Na)-SO_3Na$

Farbt Wolle und Seide schlecht gleich, aber dekatur- und säureecht, Baumwolleffekte bleiben weiß. 6 B färbt ein lichtechtes rotliches Blau auf Wolle; mit Hydrosulfit ätzbar. Baumwolleffekte bleiben ungefärbt, 2 G [1908] zeichnet sich durch Grünstich sowie großere Alkali- und Waschechtheit aus

Azosäurebraun GO, RO. ***Azosäurefuchsin*** B, G färben sehr gut gleich, licht-, dekatur- und schwefelecht.

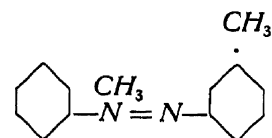
Azosäurerot B entspricht Azogrenadin S. ***Azosäurerubin*** B, R (entspricht Azochromblau R), RF.

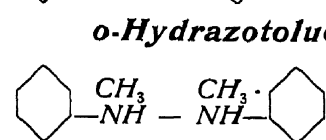
Azosäureschwarz B, BBA, G, 3 BL extra, TL extra sind Gemische und enthalten z. B. Azosäureblau und den aus diazotierter Pikraminsäure und H-Säure entstehenden Azofarbstoff. Sie färben im Glaubersalz-Schwefelsäure-Bad auf Wolle ein vorzüglich egalisierendes Schwarz von der Lichtechtheit des Blauholzschwarzes, dem sie in der Tiefe der Aufsicht und Reinheit und Fülle der Übersicht nicht nachstehen. Darum sehr beliebt für Damenkleiderstoffe (Greiz-Geraer Artikel), Zephir- und Phantasiegarne Die Marke R ist von der *Ciba.*

Azosäureviolett 4 R, aus Aminoazobenzol u. a. und 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure bzw. -disulfosäure (*D. R. P.* 57021 und 64017, *Friedländer* 3, 569 und 571), färbt billig, lichtecht und gut gleich. Die Marke A2B [1909] gibt auch lebhafte Rottöne auf Seide und eignet sich für direkten Wolldruck *Ristenpart*

Azotoluole. Die Azotoluole haben als solche keine technische Bedeutung Erwähnt seien folgende, weil sie die Muttersubstanzen wichtiger Verbindungen sind

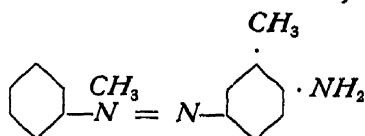
o, o′ (2, 2′)-Azotoluol, bildet rote, monokline Prismen (aus Ather) vom *Schmelzp* 55°, die mit Wasserdampf leicht fluchtig und leicht loslich in Benzol sind 100 Tl Alkohol losen bei 14,5° 6,02 Tl Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitrotoluol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (POSPECHOW, *J russ phys-chem Ges* **19**, 406) oder mittels des elektrischen Stromes in fast theoretischer Ausbeute (W LOB, *Ztschr Elektrochem* 5, 459 [1899], *D R P* 100234, K ELBS und O KOPP, *Ztschr Elektrochem* **5**, 110 [1898])

$C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_4(CH_3)$

o, *m*′ (2, 3′)-Azotoluol bildet ein dunkelrotes, nicht destillierbares, mit Wasserdampf schwer fluchtiges Ol, leicht loslich in Alkohol und Ather (G SCHULTZ, *B* **17**, 470 [1884]) Man erhalt die Substanz aus Aminoazotoluol (2-Toluol-azo-o-toluidin), indem man seine Diazoverbindung mit Alkohol kocht

$C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_4(CH_3)$

o-Hydrazotoluol leitet sich von dem erstgenannten Azotoluol ab Es ist seiner Konstitution und seinen Eigenschaften nach ein volliges Analogon des Hydrazobenzols Es bildet farblose, bei 165° schmelzende Blattchen, die sich an der Luft leicht zu o-Azotoluol oxydieren, beim Erhitzen in Toluidin und Azotoluol zerfallen und sich bei der Einwirkung von Mineralsäure zu o-Tolidin umlagern.

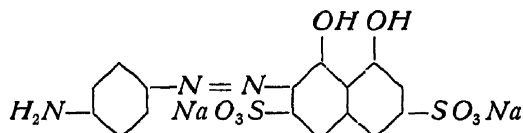
$C_6H_4(CH_3)-NH-NH-C_6H_4(CH_3)$

Zur Darstellung kann man o-Azotoluol mit Zinkstaub bei Gegenwart von Alkalilauge reduzieren (B RASSOW und K RULKE, *Journ prakt Chem* [2] **65**, 117 [1902]) Zweckmaßiger ist aber, direkt vom o-Nitrotoluol auszugehen. Eine Mischung von 200 Tl o-Nitrotoluol, 300 Tl Sprit (94 bis 95% *Tr.*) und 280 Tl Zinkstaub wird zum Sieden erhitzt Dazu laßt man langsam unter dauerndem Ruhren eine Mischung von 220 Tl Natronlauge (36° *Bé*), 50 Tl Wasser und 175 Tl Sprit hinzufließen Die Reduktion ist beendet, wenn der Kesselinhalt eine graue Farbe angenommen hat Man treibt darauf den Alkohol mit Wasserdampf uber und neutralisiert den Ruckstand nach dem Erkalten unter guter Eiskuhlung mit roher Salzsaure, von der man etwa 750—800 Tl verbraucht. Die entstehende Chlorzinklosung muß blaues Lackmuspapier ganz schwach, aber dauernd zwiebelrot farben Das rohe Hydrazotoluol wird sogleich weiter auf o-Tolidin verarbeitet Die Ausbeute an letzterem betragt 64—65% des Nitrotoluols Auch auf elektrolytischem Wege kann Hydrazotoluol gewonnen werden (*Wulfing*, *D R P* 100234)

Aminoazotoluol, o-Toluol-azo-o-toluidin, ist ein Derivat des 2,3'-Azotoluols. Es krystallisiert aus Alkohol in dunkelgelben, goldglänzenden Blättchen oder Tafeln oder in dicken roten Prismen mit blauem Oberflächenschimmer, welche bei 100° schmelzen und Neigung zu Überschmelzung zeigen. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. Die saure Lösung sieht schön rot aus, aber gelbstichiger als die des Aminoazobenzols. Das Chlorhydrat bildet dünne, langgestreckte Täfelchen von orangegelber Farbe, die sich von dem niederen Analogon durch das Fehlen des stahlblauen Oberflächenglanzes unterscheiden. Das Salz wird von kaltem Wasser schwer aufgenommen, etwas leichter von heißem bei Gegenwart von Salzsäure, ziemlich leicht von Alkohol. Das Sulfat ist in Wasser noch weniger löslich. Zur Darstellung (R. NIETZKI, *B.* **10**, 662 [1877]) verfährt man völlig ebenso, wie beim Aminoazobenzol beschrieben wurde, indem man eine *konz.* Nitritlösung in ein Gemenge von o-Toluidin und seinem Chlorhydrat einlaufen läßt.

$$C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$$

Aminoazotoluol wird in großen Mengen zur Gewinnung von Safranin Textra benutzt. Es liefert nämlich bei energischer Reduktion ein Gemisch von o-Toluidin und Toluylendiamin, das das Ausgangsmaterial für obigen Farbstoff bildet. Weitere Mengen dienen zur Fabrikation von Tuchrot 3 G extra, 3 B extra, G extra und B. Ein Diacetylderivat (KALLE, *D. R. P.* 253 884) wurde unter dem Namen Pellidol als epithelisierendes Wundheilmittel empfohlen, ist aber nicht mehr im Handel. *G. Cohn.*

Azowollblau B, C, SE (*I. G.*) ist ein saurer Azofarbstoff für Wolle und Seide. Diazokomponente: p-Phenylendiamin, Azokomponente: Chromotropsäure. Er entsteht

$$H_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_2(OH)_2(SO_3Na)_2$$

aus Chromotrop 2B durch alkalische Reduktion oder aus Chromotrop 6B durch Abspaltung der Acetylgruppe. *Ristenpart*

Azowollviolett 4 B, 7 R (*I. G.*), saure Azofarbstoffe für Wolle, licht- und alkaliechter als Säureviolett; Baumwolleffekte bleiben weiß. *Ristenpart*

Azoxybenzol, $C_6H_5\cdot N{-}N\cdot C_6H_5$ (mit O-Brücke) oder $C_6H_5\cdot N(:O)=N\cdot C_6H_5$, 1845 von ZININ (*Journ. prakt. Chem.* **36**, 98) entdeckt, bildet lange, gelbe, rhombische Nadeln vom *Schmelzp.* 36°, die mit überhitztem Wasserdampf bei 130–140° leicht flüchtig sind. D_{20}^{20} 1,248. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther. 100 Tl. Alkohol lösen bei 0° 5 Tl., bei 15° 11,4 Tl., 100 Tl. Ligroin bei 0° 10,7 Tl., bei 15° 43,5 Tl. Bei der Destillation zerfällt Azoxybenzol im wesentlichen in Anilin und Azobenzol. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Hydrazobenzol, mit Zinnchlorür Anilin, mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung Benzidinsulfat. Bei der Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure isomerisiert sich Azoxybenzol zu p-Oxy-azobenzol. Im Sonnenlicht wird je nach den Versuchsbedingungen neben diesem auch o-Oxy-azobenzol gebildet.

Azoxybenzol entsteht durch Einwirkung von Nitrobenzol auf Hydrazobenzol (HABER, *Ztschr. f. physikal. Chem.* **32**, I, 271 [1900]).

Behufs Darstellung in kleinem Maßstabe reduziert man Nitrobenzol mit methylalkoholischem Natrium (H. KLINGER, *B.* **15**, 866 [1882], A. LACHMAN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **24**, 1180 [1902]) oder Natriumarsenit (H. LOESNER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **50**, 564 [1894]). Man kocht z. B. 1000 cm^3 acetonfreien Methylalkohol, 200 *g* Natriumamalgam und 150 *g* Nitrobenzol 3h lang am Rückflußkühler, destilliert das Lösungsmittel ab und gießt den Rückstand in Wasser u. s. w. Oder man erhitzt 25 Tl. Nitrobenzol, 30 Tl. Arsenigsäureanhydrid, 40 Tl. Natriumhydroxyd und 400 Tl. Wasser 8h lang zum Kochen.

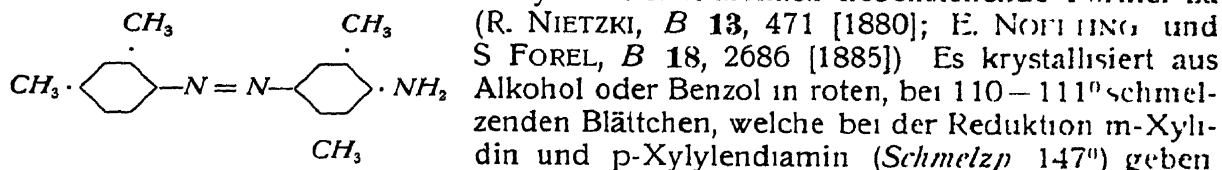
Im großen benutzt man am rationellsten Eisen als Reduktionsmittel (*t. Meer*, *D R. P* 138496) Man arbeitet nach dem bei Azobenzol angegebenen Verfahren unter sinngemaßer Abanderung der angegebenen Mengenverhaltnisse Die Temperatur wird auf 100 – 120° gehalten und durch Dampf bzw. Kühlung reguliert. Neben der Anderung der Farbe und dem Verschwinden des charakteristischen Geruchs liefert ein gutes Kennzeichen fur den Verlauf der Reduktion der Erstarrungspunkt Wenn er z. B von 5° auf – 13° gesunken ist, sind etwa 40% des Nitrobenzols in Azoxybenzol umgewandelt Dann steigt er wieder bis auf 31°. Ist dieser Punkt erreicht und der Geruch verschwunden, so wird das gebildete Azoxybenzol abgelassen.

Von den zahlreichen Vorschlagen, die Darstellung zu verbessern, durfte kaum einer in praxi zur Ausfuhrung gelangt sein. *M L. B.* empfehlen den bei der Anilindarstellung abfallenden Eisenschlamm als Reduktionsmittel (*D. R. P* 245 081), mit dessen Hilfe sie eine Ausbeute von 90% der Theorie erzielen, ferner Natriumsulfid (*D. R P* 216 246), *Bayer* Eisenkies (*D R P* 204 653) oder Steinkohle (*D. R. P.* 210 806), *Griesheim* Cellulose, Sagemehl und Melasse (*D R P* 225 245, 228 722). Alle diese Mittel werden bei Gegenwart von Natronlauge angewendet Schließlich kann man Nitrobenzol auch auf elektrolytischem Wege in Azoxybenzol uberfuhren (*M L B*, *D R P* 127 727; W. LÖB, *B* **33**, 2331 [1900]; *D R P* 116 467; *Ciba*, *D. R. P* 297 019). Die Reduktion mit *NaOH*, Nickelpulver und Wasserstoff unter Druck ist von A. BROCHET im *D. R. P.* 334 694 beschrieben.

Azoxybenzol ist Zwischenprodukt bei der Herstellung von Benzidin.

G Cohn

Azoxylole. Die Azoxylole selbst, welche durch Reduktion der Nitroxylole mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge leicht erhalten werden können, sind ohne technische Bedeutung. Von ihren Abkömmlingen findet nur ein Aminoazoxylol beschränkte Verwendung, welches aus technischem Xylidin durch Einwirkung von Nitrit ganz analog wie Aminoazobenzol aus Anilin im großen dargestellt wird. Bei dieser Reaktion entsteht zunächst aus dem im technischen Xylidin enthaltenen m-Xylidin Diazoxylol, das weiterhin auf anwesendes p-Xylidin einwirkt. Dem entstandenen Aminoazoxylol kommt darnach nebenstehende Formel zu

$$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3) - N = N - C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$$

(R. NIETZKI, *B* **13**, 471 [1880]; E. NOELTING und S FOREL, *B* **18**, 2686 [1885]) Es krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in roten, bei 110 – 111° schmelzenden Blättchen, welche bei der Reduktion m-Xylidin und p-Xylylendiamin (*Schmelzp* 147°) geben Es dient zur Fabrikation von Bordeaux BX und Union Fast Claret *G Cohn*

B

B

Bablah s. Gerbstoffe.

Bacillosan (CHEM. FABR. GUSTROW), Milchsäurebakterien besonderer Züchtung, zur Behandlung nichtgonorrhoischen Fluors, Vaginitis u. s. w. Tabletten zu 1 *g* zur Einführung oder als Pulver 2—3 *g* zur Einstäubung. *Dohrn.*

Backpulver (Hefenpulver) sind Gemische von Chemikalien, welche an Stelle der in der Bäckerei verwendeten Hefe durch Gasentwicklung dem Teig die nötige Lockerung und Auftrieb erteilen.

Der Ersatz der Hefe hat sich aus verschiedenen Gründen als zweckmäßig erwiesen, z. B. infolge der geringen Haltbarkeit, durch ihre schwierige Beschaffung in abgelegenen Gegenden, durch die irrige Annahme, daß Hefegeback schwer verdaulich sei, und schließlich durch den Umstand, daß ein Teil des Mehles in flüchtige Produkte (Äthylalkohol) verwandelt und daher nutzlos vergeudet wird. Man rechnet den durch die Hefe bewirkten Verlust auf etwa 2% an Stärkemehl. Erwähnt sei, daß heute noch oft Erfindungen bekannt werden, welche sich zur Aufgabe machen, diesen Spiritus zu gewinnen Praktische Resultate sind jedoch nicht erzielt worden. Geboten ist die Anwendung von Backpulver in der Kuchenbäckerei, besonders der Lebkuchenfabrikation, wo die Fett- und Zuckermengen überhaupt eine Verwendung der Hefe ausschließen Man benutzt hauptsächlich solche Substanzen, die wie die Hefe Kohlensäure entwickeln, ferner aber auch Ammoniak und in neuerer Zeit Sauerstoff abgebende Substanzen

Im Jahre 1838 empfahl WHITING die Verwendung von Natriumcarbonat und Salzsäure Bald darauf machte man sich mit Erfolg die wertvolle Eigenschaft der Ammoniak-Kohlensaure-Verbindungen („Hirschhornsalz"), sich bei Backtemperatur vollständig zu verflüchtigen und keine fixen Bestandteile im Gebäck zu hinterlassen, zunutze Zunächst verwendete man ein meist in groben Stücken in den Handel gebrachtes Salz, das aus einem Gemisch etwa gleicher *Mol.* von Ammonbicarbonat (NH_4HCO_3) und Ammoncarbaminat ($NH_4CO_2NH_2$) besteht, einen von etwa 29—32,5% wechselnden Ammoniakgehalt hat und heute noch in der Bäckerei und Konditorei anzutreffen ist. In neuerer Zeit wird Hirschhornsalz jedoch meist in Form des Ammonbicarbonats verbraucht, das den Vorzug größerer Beständigkeit, geringeren Ammoniakgehalts und einer stets gleichbleibenden Zusammensetzung von 21,6% NH_3 und 55,7% CO_2 aufweist und sich backtechnisch den anderen Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen gleichwertig (s *Ztschr ges. Getreidewesen* **1916**, Nr 3, Veröffentlichungen des Reichsgesundheitsamts XLVIII Jahrgang, Nr. 19), nach neueren Erfahrungen und Veröffentlichungen (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1539 ff) sogar als überlegen erwiesen hat Es wird von der *I. G.*, Verkaufsabteilung Stickstoff für technische Zwecke, Berlin, unter dem Namen „ABC-Trieb" in den Handel gebracht

Das Natriumcarbonat wurde bald verlassen, und man benutzte ausschließlich Natriumbicarbonat. Da man bei Anwendung des Bicarbonats mit der gleichen Säuremenge das doppelte Quantum Gas entwickelt, hat es sich nicht mehr von seiner führenden Rolle verdrängen lassen. An Stelle der Salzsäure werden saure Salze benutzt

Weitere Verbreitung fand das sog. HORSFORDsche Backpulver, das aus Natriumbicarbonat und Monocalciumphosphat besteht. Man behauptete, daß bei Anwendung

4*

dieses Backpulvers auch für die Ernährung wichtige Substanzen in das Gebäck hineingebracht werden. Dieses Backpulver kommt in 2 Teilen, einem Säurepulver und einem Alkalipulver, in den Handel Nach LIEBIG, dem wir eine umfangreiche Arbeit auf diesem Gebiet verdanken (*Dinglers polytechn. Journ* **191**, 160), sind zur Lockerung von 100 *kg* Mehl 892 *g* Bicarbonat nötig. Es sind so viel Säurepulver zu nehmen, daß beide Teile eine neutrale Reaktion geben. LIEBIG empfahl auch, aus Gesundheitsrücksichten eine dem Bicarbonat äquivalente Menge Chlorkalium hinzuzufügen, so daß das Alkalipulver für 100 *kg* Mehl aus 892 *g* Bicarbonat und 790 *g* Chlorkalium bestand. Obwohl ausgezeichnete Backresultate erzielt wurden, hat es sich in Deutschland nicht einbürgern können, während es in Nordamerika eine Zeitlang fast in jedem Haushalt zu finden war.

Vor dem Kriege bestanden die in den Handel gebrachten Backpulver in der Regel aus Natriumbicarbonat und Weinstein, u. zw. hat sich das Verhältnis 70 Tl. Weinstein, 30 Tl. Bicarbonat und 43 Tl. Füllmaterial, d. h Weizenstärke oder ein Gemisch von Weizenstärke und Weizenmehl, am vorteilhaftesten erwiesen. Man hat vielfach versucht, den Weinstein (bzw. Weinsäure) durch Ersatzprodukte ganz oder teilweise zu ersetzen, und so ist man auf die verschiedensten Mittel verfallen. Vor der Anwendung von Alaun sowie vor dem in jüngster Zeit gemachten Vorschlag, milchsaures Aluminium zu verwenden, sei aus gesundheitlichen Rücksichten gewarnt. Als Ersatz wurden auch Ammoniumsulfat, Natriumbisulfat und Monocalciumphosphat vorgeschlagen In neuer Zeit hat sich das saure Natriumpyrophosphat als Weinsteinersatz vielfach eingeführt. Die Wirkung ist dem Weinstein ähnlich, da das saure Natriumpyrophosphat ein in der Kälte schwer und in der Wärme leichter lösliches Salz ist. Außerdem entsprechen etwa 7 *g* saures Natriumpyrophosphat 10–11 *g* Weinstein. Im *D. R. P.* 437 154 schlägt die *I G.* als sauren Komponenten die jetzt leicht zugängliche Fumarsäure vor. Im *D R P* 418 341 wird von C H BOEHRINGER & SOHN, Nieder-Ingelheim, Milchsäure ev im Gemisch mit primären und sekundären Phosphaten angewendet Wie schon vorher erwähnt, pflegt man sämtlichen Backpulvern Füllmaterial, d. h. Stärke und Mehl, hinzuzufügen, damit die Pulver bei Zutritt von Feuchtigkeit langsamer reagieren und die Kohlensäureentwicklung nicht zu stürmisch verläuft Das in Deutschland weit verbreitete OETKERsche Backpulver (*D. R P.* 144 289) besteht aus einer Mischung von Mehl, das mit einer wässerigen Weinsäurelösung imprägniert ist, und Natriumbicarbonat, u zw im Verhältnis 100 Tl. Mehl mit 77 Tl. Weinsäure und 84 Tl Bicarbonat Auch Backpulver mit Sauerstoffgehalt sind vorgeschlagen worden, welche das Gebäck in vorteilhafter Weise beeinflussen sollen (*D. R P.* 166 195)

Die im Handel befindlichen Küchenbackpulver enthalten gewöhnlich 18–20 *g* Pulver und sind für 0,5 *kg* Mehl berechnet Man wählt das Verhältnis derart, daß gewöhnlich auf 1 *kg* Mehl etwa 8–9 *g* Bicarbonat kommen Besonderer Verbreitung erfreuen sich die Backpulver in Nordamerika und England, wo auch der Handel mit ihnen in den Händen einiger weniger größerer Firmen monopolisiert ist Auch in Deutschland wird von einigen Fabriken versucht, den Markt zu beherrschen.

Literatur: A HASTERLIK, Die Herstellung des Brotes und die Triebmittel im Bäckergewerbe Stuttgart 1927 – TH PAUL, Untersuchungen über Ammoniak-Kohlensäure-Verbindungen als Triebmittel beim Backen *Ztschr angew Chem* **40**, 1539 [1927]

Ernst Jacoby

Bäder, medizinische. Unter Bädern im medizinischen Sinne versteht man verdünnte Salzlösungen natürlicher oder künstlicher Art oder Lösungen gewisser Gase und Riechstoffe in Wasser, die geeignet sind, auf die Oberfläche des Körpers eine schwache Reizwirkung ohne gleichzeitige Schädigung der Haut auszuüben Den hauptsächlichsten Anwendungskreis bilden die auf harnsaurer Diathese beruhenden und andere Stoffwechselleiden, ferner manche Herzleiden, Neurasthenie, Frauenleiden und eine Reihe von Hautkrankheiten.

Geschichtliches Die ersten Überlieferungen über den Gebrauch von Bädern stammen aus den frühesten Zeiten der Sage und Geschichtsschreibung, die ersten sicheren Nachrichten darüber verdanken wir indessen erst den Ägyptern, bei denen uns das Baden als ein feierlicher Brauch entgegentritt Wie so mancher andere Kultus gelangte auch der Gebrauch des Badens aus Ägypten zu den Völkern des klassischen Altertums; doch wurde das Baden hier bald aus der regellosen Anwendung zu einer Art Heilbehandlung erhoben, deren man sich in ähnlicher Weise wie noch heute zur Vorbeugung und Heilung von Krankheiten wie zur Abhärtung und Stärkung des Körpers bediente Neben den gewöhnlichen Wasserbädern wurden auch bald Mineralquellen benutzt, die man in sog „Asklepieien, Gymnasien und Palästren" verwendete In derselben Weise übertrug sich der Badegebrauch auf die Römer, die später ebenso wie die heutigen Kranken nach gewissen Badeorten reisten, um bei den dortigen berühmten Quellen Heilung zu suchen. Der beliebteste Badeort war Baja bei Cuma in der Nähe des Meeres, wo es heiße Schwefelquellen gab Warme und kalte Quellen, wo sie auch immer in dem großen Römerreiche gefunden wurden, erregten stets Aufmerksamkeit und dienten in zahllosen Fällen zur Errichtung mehr oder minder großer Badeanlagen, deren Trümmer noch heute auch an zahlreichen Orten Deutschlands die einstige Pracht und Größe verraten.

Der eigentliche Zweck der Bäder war eine vorbeugende Wirkung Reibungen und Leibesübungen spielten die hervorragendste Rolle Auch Sonnenbäder kamen in Gebrauch, u zw. bei Kräfteverfall, krankhaften Geschwülsten, Fettleibigkeit und anderen Übeln Später versank der Gebrauch des Badens in Üppigkeit, mit dem Zusammenbruch des römischen Reiches verfielen endlich auch die Bäder, und im Mittelalter geriet das Baden in Vergessenheit bzw. sogar in Verruf Erst durch die berühmten Ärzte des 15 oder 16 Jahrhunderts, wie PARACELSUS, ESCHENREUTER, THURNEISSER, SOMMER u. a., kam es wieder in Aufnahme; eine eigentliche bäderkundliche Wissenschaft begann sich aber erst herauszubilden, nachdem die Chemie die tatsächlichen Bestandteile der Quellen ermittelt hatte. Die Riesenfortschritte, welche die Chemie im 19 Jahrhundert zu verzeichnen hat, sind auf die Entwicklung der Bäder und Kurorte von größtem Einfluß gewesen, und die Bäderheilverfahren bildeten sich bald zu einer besonderen Wissenschaft heraus, der an dieser Stelle indessen nur hinsichtlich ihrer Herstellungsart nahergetreten werden kann

Unter den natürlichen Bädern nehmen den ersten Rang die Kochsalzquellen ein. Die bekanntesten dieser Quellen sind die von Wiesbaden, Baden-Baden, Soden, Krankenheil bei Tolz, Kissingen, Kannstatt, Dürkheim, Homburg, Münster am Stein, Kreuznach u. a., sowie die starken Solen von Nauheim, Oeynhausen, Suderode, Reichenhall, Berchtesgaden, Hall, Ischl, Gmunden, Kösen, Salzungen u. v. a Unter Solen versteht man Kochsalzquellen, welche mehr als 1,5% Chlornatrium enthalten. Das Hauptindikationsgebiet der Kochsalzquellen liegt bei den rheumatischen, skrofulösen und Stoffwechselleiden — Die Schwefelbäder, so genannt wegen ihres Gehalts an Schwefelalkaliverbindungen, freiem Schwefelwasserstoff, kolloidalem Schwefel, dienen als gute Hilfsmittel bei Syphilis, ferner bei rheumatischen Leiden, Hautkrankheiten, chronischen Metallvergiftungen u. s. w. Hierher gehören die Schwefelbäder von Aachen, Herkulesbad (Mehadia), Aix les Bains, Baden bei Wien, Baden in der Schweiz, Weilbach in Nassau u. v a.

Die künstlichen Bäder, welche hier hauptsächlich in Betracht kommen, kann man einteilen in solche mit Arzneizusätzen und in Gasbäder. Zu den erstgenannten gehören die Mineralbäder, die aromatischen und Pflanzenextraktbäder, die Moorbäder und die Schlammbäder, zu den Gasbädern gehören die Kohlensäure-, Sauerstoff- und Radiumbäder

Hinsichtlich der Mengen des Badewassers unterscheidet man Vollbäder zu 200—250 *l*, Halbbäder zu 120—150 *l*, Sitzbäder zu 30—40 *l*, Fußbäder zu 10 *l* Wasser Die Dauer des Bades beträgt 5—20′, in seltenen Fällen, so bei Wundliegen, Verbrennungen u s w, auch mehrere Stunden bis Tage.

1. Mineralbäder.

a) Salzbäder. Künstliche Badesalze sind beispielsweise nach E DIETERICH die folgenden, auf wasserfreie Salze berechnet· Clemenshall Natriumchlorid 945, Magnesiumchlorid 25, Calciumchlorid 5, Natriumbromid 5, gefälltes Calciumsulfat 20

Friedrichshall: Natriumchlorid 377, Natriumbromid 3, Kaliumchlorid 50, Calciumchlorid 190, Magnesiumchlorid 370, gefälltes Calciumsulfat 10.

Hallein Natriumchlorid 693, Magnesiumchlorid 270, Natriumbromid 4,2, gefälltes Calciumsulfat 10, Natriumsulfat 22,8

Kreuznach: Natriumchlorid 63, Kaliumchlorid 75, Calciumchlorid 750, Magnesiumchlorid 110, Natriumbromid 2.

Moorsalz (Moorbädersalz). Ferrosulfat 900, gefälltes Calciumsulfat 20, Magnesiumsulfat 20, Natriumsulfat 40, Ammoniumsulfat 20.

Reichenhall: Kaliumchlorid 60, Magnesiumchlorid 720, Lithiumchlorid 1,5, Natriumchlorid 140, Natriumbromid 8,5, Magnesiumsulfat 70.

Seesalz: Natriumchlorid 800, Magnesiumchlorid 110, Calciumchlorid 20 Kaliumbromid 3, Kaliumjodid 2, Magnesiumsulfat 65.

Sulz Natriumchlorid 938, Magnesiumchlorid 110, Calciumchlorid 5,5, Natriumbromid 6,5, gefälltes Calciumsulfat 25.

Zur Herstellung von Solbadern bedient man sich teils der natürlichen Solsalze von Kreuznach, Münster a. St, Staßfurt, Soden, Konigsdorf-Jastrzemb, Wittekind, Kolberg u. s. w. oder des Seesalzes, teils künstlicher Salzgemische Von diesen verwendet man 3 Arten, nämlich neutrale, bestehend aus 400 Kochsalz und 100 Magnesiumchlorid, ferner alkalische, bestehend aus 500 Kochsalz und 250 Krystallsoda, und kohlensaure, bestehend aus 400 Kochsalz, 300 Natriumbicarbonat und 300 Salzsäure. Auf ein Bad werden in der Regel $\frac{1}{2}-2$ *kg* Salz verwendet.

Eine große Rolle spielten früher und spielen zum Teil noch jetzt die

b) Eisenbäder (Stahlbäder). Zu ihrer Herstellung bediente man sich des Eisenvitriols wie der sog Stahlkugeln, welche aus einem Gemisch von Eisenfeilspänen mit Wasser hergestellt werden. Jetzt löst man zur Bereitung eines Eisenbades 100 *g* Eisenweinstein in 900 Tl. Wasser und filtriert die Lösung vor dem Gebrauch Zur Bereitung eines Eisenbades dient auch ein Zusatz zum Bade von 30—60 *g* Eisenvitriol und 120 *g* gereinigter Pottasche oder von 30 *g* Eisenvitriol, 60 *g* Kochsalz und 20 *g* Natriumbicarbonat. Die Stahlbäder sind nach Kobert bei Chlorose, wogegen sie vorzugsweise verwendet werden, von zweifelhaftem Werte, da neutrale Salze in nichtätzender Form weder aufgesogen werden noch irgendwie auf die Haut wirken, falls sie so verdünnt sind, wie in den meisten Stahlbrunnen In guten Eisenmoorbadern dagegen wirkt der neben freier Schwefelsaure reichlich vorhandene Eisenvitriol neben anderen Stoffen als Entkeimungs- und Zusammenziehungsmittel und als Hautreiz, keineswegs aber wird das Eisen als solches aufgenommen

c) Schwefelbader bereitet man durch Auflosen von 50 *g* Schwefelkalium in 1000 *g* Wasser, Filtrieren und Zusetzen von 50 *g* Eau de Cologne An Stelle von Schwefelkalium kann man auch Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Natrium verwenden Ein Zusatz von Saure zu Schwefelbadern ist zwecklos und uberdies durch Steigerung des Schwefelwasserstoffgeruchs nicht empfehlenswert Ein Schwefelbad wird aus 250 *g* Schmierseife, 50 *g* Glycerin und 25 *g* Schwefelkalium bereitet. Moderne Präparate zur Herstellung von Schwefelbadern sind unter anderen Thilaven, eine Losung von Linalylacetatthiozonid und Alkalithiozonat mit einem Gesamtschwefelgehalt von 5%, ferner Thiopinol, ein Gemisch aus Schwefelalkali und Nadelholzextrakt, solche Gemische sind noch zahlreich im Handel Dr Klopfers Schwefelbad enthalt 5 *g* kolloidalen Schwefel, dazu Eugenol Die kunstlichen Schwefelbader wurden von Klopstock zur Behandlung von Rheumatismus und Nervenleiden empfohlen. Auf Grund von Tierversuchen verwendet sie Diesing (*Münch med. Wchschr.* **1908**, 40) in Verbindung mit Quecksilberkuren zur Behandlung der Syphilis (vgl auch *D. R. P.* 149 826 und 249 757 der Chemischen Fabrik Vechelde und *F. P* 336 278 von Matzka).

d) Quecksilberbader (Sublimatbäder) mussen in Holzwannen verabreicht werden. Sie dienen bei ausgedehnter Hautsyphilis und als Ersatz der Schmierkur bei Säuglingen mit Pemphigus. Die Dosis Sublimat beträgt fur ein Kinderbad 0,5—2,5, fur ein Bad für Erwachsene 5—10 *g*

e) Jodbäder. Hierzu dient eine Lösung von 5 *g* Jod, 10 *g* Jodkalium und 500 *g* Kochsalz in Wasser. Man verwendet Holzwannen In einem Jod-Brom-

Schwefelbad (Aachener Bad) gibt man zum Bade zunächst eine Lösung von 2 *g* Bromkalium, 2 *g* Jodkalium, 50 *g* Schwefelkalium, 30 *g* Kaliumsulfat, 50 *g* Natriumsulfat, 100 *g* Natriumbicarbonat und 500 *g* Kochsalz und setzt dann 100 *g* Salzsäure von 1,165 *spez. Gew.* hinzu.

f) Chlorkalkbäder werden mit 250 *g* Chlorkalk bereitet.

g) Alaunbäder enthalten 250 *g* Alaun

h) Sodabäder, mit 500 *g* Krystallsoda (als „Entfettungsbäder“ wirkungslos).

i) Phosphorbäder enthalten 0,5 *g* gelben, kolloidalen Phosphor.

2. *Aromatische und Pflanzenextraktbäder.*

Zur Herstellung derartiger Bäder verwendet man allerlei aromatische Kräuter, so besonders die sog. Species aromaticae pro balneo, bestehend aus Pfefferminz, Quendel, Thymian, Lavendel, Gewürznelken und Kubeben. Ferner benutzt man nach KOBERT besonders Kalmuswurzel, Kamillen, Feldkümmel, Krauseminze, Pfefferminze, Lavendel, Majoran, Melisse, Salbei, Schafgarbe, Fichtennadeln, von denen man 250—1000 *g* zu einem Vollbade braucht, während für ein Kinderbad 50—150—250 *g* genügen. Man packt die Kräuter in ein Säckchen, bindet dieses zu, brüht sie so mit etwa 4 *l* kochendem Wasser ab und setzt dieses dem Badewasser zu. Bequemer ist es, die wirksamen Stoffe dem Badewasser in reiner Form zuzusetzen. Solche Stoffe sind beispielsweise Terpentinöl, Latschenkieferöl, Fichtennadelextrakt (100—250 *g*) und Tannenzapfenextrakt, Kalmustinktur, Arnikatinktur, Eau de Cologne u. s. w. Die Wirkung solcher Bäder ist zunächst örtlich; indessen kann man durch Verstärkung des Blutumlaufes in einer atrophischen, blassen Haut allmählich das Allgemeinbefinden wesentlich verbessern Die Fichtennadelextraktbäder werden in der Regel mit einem Zusatz von Latschenkieferöl oder Wachholderholzöl bereitet. Ein Fichtennadelspezialpräparat führt den Namen Silvana, ein anderes die Bezeichnung Lacpinin; aus Kiefernadeln wird ein Badepräparat namens Pinoxic bereitet (s. auch *Pharmaz Ztg* **72**, 278).

Hierher gehören auch die Senfbäder, aus 100—250 *g* Senfpulver auf ein Bad bestehend; empfehlenswerter sind Gemische aus 1 cm^3 Senföl, 5 cm^3 Fichtennadelöl mit 100 *g* Natriumbicarbonat, je 10 *g* Talkum und Seifenpulver Ferner die Ameisenbäder, die man früher aus Ameisen bereitete, jetzt aber mit Ameisensäure, dann die adstringierenden Bäder, mit Abkochungen von Eichen-, Ulmen-, Weidenrinde, Campecheholz, Walnußblättern u s. w. Ein Tanninbad wird aus 50 *g* Gerbsäure, 0,5 *g* Sassafrasöl und 200 *g* verdünntem Weingeist hergestellt Seifenbäder dienen zur Vorbereitung der Haut bei Kuren gegen Scabies und Syphilis und sind auch bei Skrofulose im Gebrauch Zu ihrer Herstellung löst man in einem Bade 2 *kg* Seifenspiritus und 50 *g* Eau de Cologne, oder man löst 250 *g* Hausseife in 500 *g* destilliertem Wasser und 500 *g* Weingeist und gibt die Lösung, mit 10 *g* Lavendelöl versetzt, dem Bade zu Es kommen auch Quellsalzseifen in den Handel, so die Krankenheiler Jodsodaschwefelseife, die Kreuznacher Jodbromseife, die Wiesbadener Kochbrunnenseife u. a. Eine Masse zur Herstellung von aromatischen Bädern betrifft das ZUCKERsche *A P* 875 764.

Ferner kommen auch Bäderzusätze in Tablettenform in Gebrauch. Zur Darstellung solcher Tabletten mischt man 250 *g* Borax mit 260 *g* gepulverter medizinischer Seife, 20 *g* Bergamottöl, 10 *g* Neroliöl, 0,5 *g* Petitgrainöl, 2 *g* Origanumöl, 2 *g* Rosmarinöl und einigen Tropfen Rosenöl und formt daraus Tabletten.

3. *Moorbäder und Schlammbäder*

Das Moor entsteht durch das Vermodern von Pflanzen bei Luftabschluß, aber in steter Berührung mit etwas Feuchtigkeit Moore, die zu Heilzwecken verwendet werden, finden sich in Elster, Franzensbad, Reinerz, Gunzendorf, Schmiedeberg, Polzin und an vielen anderen Orten So, wie es gegraben wird, ist das Moor für

Badezwecke nicht verwendbar; es bedarf einer Vorbereitung durch einen Verwitterungsprozeß behufs Umwandlung gewisser unlöslicher Stoffe in lösliche, worauf es gemahlen, mit Wasser zu einem Brei angerührt und so dem Bade zugesetzt wird. Als wirksame Stoffe enthalten die Moorbäder außer Eisensalzen Ameisensäure, Humussäuren, Essigsäure, Harzsäure und andere organische Verbindungen. Sie sind daher in Holzwannen zu verabfolgen. Ihre Wirksamkeit beruht auf dem Reize, der auf die Haut und die darunter liegenden Gewebe ausgeübt wird, u zw. infolge der fehlenden Wärmestrahlung, geringen Wärmeleitung, Bewegung der Masseteilchen, die Träger verschiedener Wärmegrade sind Man kann Moorbäder von 45⁰ vertragen, während Wasser von 45⁰ unerträglich ist. Sie wirken aufsaugend und sind besonders bei Rheumatismus und Stoffwechselerkrankungen angezeigt. Als von besonders günstiger Wirkung wird das Eisenmoor betrachtet, das dadurch zu stande kommt, daß Wasserläufe, die das Moor durchziehen, dort ihren Eisengehalt absetzen. Der Badeschlamm, welcher zu den sog. Schlammbädern dient, stammt aus Ablagerungen im Meer, in Quellen, Flüssen oder Seen. Besonders wirksamen Schlamm liefern die südrussischen Salzseen, welche man Limane nennt, und deren Schlamm an der Sonne getrocknet wird, bis er die Temperatur von etwa 50⁰ erreicht hat Eine andere Art Badeschlamm ist der Fango, ein den heißen Quellen von Battaglia entstammendes Produkt. Es stellt eine graubraune, schmierige, fast geruchlose Masse dar, welche 50% Feuchtigkeit, etwa 8,17% organische Substanzen und 41,25% Glührückstand enthält, dessen Analyse nichts Bemerkenswertes darbietet. Die wirksamen Bestandteile sind wahrscheinlich flüchtiger Natur auch spielt die physikalische Beschaffenheit der Schlammbäder hinsichtlich ihrer Wirksamkeit wahrscheinlich eine Rolle. Endlich gehoren hierher auch die reizmindernden oder einhüllenden Bäder, die mit Stoffen, wie Agar-Agar, Gelatine, Malz, Stärke oder Kleie u s. w bereitet und bei ausgedehntem Wundsein, Pemphigus, Verbrühungen u. s. w. verwendet werden

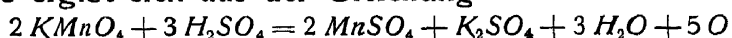
4. Gasbäder.

a) Kohlensäurebäder. Unter den Gasbädern nehmen die Kohlensaurebäder die erste Stelle ein. Ihre Wirkung beruht auf einer Reizung des umkreisenden Nervennetzes, verbunden mit einer schwachen Erhöhung des Blutdrucks Sie sind vor allem angezeigt bei leichten Herz- und Gefäßerkrankungen, Blutleere und Bleichsucht, Nervenschwäche, Drüsenschwellungen des Halses, Erschöpfungszuständen und ähnlichen Leiden Die Herstellung der Kohlensaurebäder geschieht auf zweierlei Art. Man imprägniert entweder das Wasser unter Druck mit Kohlensäure in besonderen Apparaten und läßt das fertige kohlensaure Wasser in die Wanne fließen, oder das Bad wird unmittelbar vor dem Gebrauche bzw. während des Gebrauches mit kohlensaureerzeugenden Substanzen versehen

In ihrer einfachsten Form werden diese Bäder in der Weise zubereitet, daß man 500—1000 *g* Natriumbicarbonat im Badewasser auflöst und dann langsam Ameisensaure, Salzsaure oder Essigsäure und Calciumchlorid hinzugibt Bei den QUAGLIOschen Natriumcarbonat-Salzsaure-Bädern erfolgt der Salzsaurezufluß selbsttätig unter der Oberflache des Wassers Zur Vermeidung *konz.* Losungen an einzelnen Stellen des Bades gibt neuerdings die Firma QUAGLIO nach *D R P.* 212 184 einzelne oder sämtliche Komponenten in Form beweglicher Körper (Kugeln, Walzen, Eier u s w.) hinzu Die SANDOWschen Bader bestehen in Auflosungen von Natriumbicarbonat, denen Natriumbisulfat in Platten beigegeben wird, die man an beliebige Korperteile legen kann, welche man der Kohlensäure besonders aussetzen will SANDOW bringt auch kohlensaure Solbäder und kohlensaure Schwefelbader in den Handel. Die ZUCKERschen Kohlensaurebäder bestehen nach einem patentierten Verfahren aus Ameisensäure und Natriumbicarbonat in Kissen Sie sind beweglich und gestatten dem Badenden, vermittels der Kissen die Einwirkung auf einzelne

leidende Körperteile beliebig zu verstärken. Nach dem System ZUCKER werden hergestellt: einfache Kohlensäurebäder, kohlensaure Stahlbäder, Kohlensäurebäder mit Fichtennadelextrakt bzw. mit Stahl und Fichtennadelextrakt, mit Heublumen und kohlensaure Solbäder. Bei den ELBschen Kohlensäurebädern wird das kohlensaure Salz in einer porigen oder fein durchlochten, schmiegsamen Umhüllung in das Wasser gebracht, während die Säure dem Bade unmittelbar zugefügt wird (*D. R. P.* 187 948). Neuerdings (*D. R. P.* 205 048) wird das kohlensaure Salz dem Badewasser unmittelbar, die Säure dagegen, falls sie fest ist, in Pulverform, falls sie flüssig ist, nach vorhergehender Aufsaugung durch ein geeignetes Mittel in einer schmiegsamen Umhüllung dem Badewasser zugefügt. Es können auch das kohlensaure Salz und die pulverförmige Säure gemeinsam in jene Umhüllung gebracht werden. Um das rasche Entweichen der Kohlensaure zu verhindern, setzt SARASON (*D. R. P.* 206 508) dem Wasser Leim, Eiweißstoffe, Gummi oder Dextrin zu, nach einem anderen *D. R. P.* 214 174 Saponin. Nach *D. R. P.* 198 866 von W. MATZKA werden die aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure entwickelnden Salze (Natriumbisulfat u. s w.) in der Gestalt von Tabletten, Würfeln u. s. w. mit einer Isolierschicht aus Paraffin od. dgl. versehen. Neuerdings werden nach *D R. P.* 205 138 Tabletten hergestellt, die nebeneinander das saure Salz wie das Bicarbonat enthalten — Ernal enthält in einem durchlöcherten Zylinder die Säure in fester Form, während sich das Carbonat nebst den arzneilichen Zusätzen in dem übrigen Innenraum der Dose befindet. Brausan enthält zugleich Borax bzw. Borsäure. Zeo-Bäder sind Kohlensäurebäder, welche Natriumcarbonat und in Essigsaure gelöstes Chlorcalcium enthalten sollen. Neuerdings enthalten die meisten dieser Bäder nur Ameisensäure und Natriumbicarbonat.

b) Die Sauerstoffbäder bewirken im Gegensatz zu den Kohlensäurebädern keine Erweiterung der Hautgefäße. Sie setzen den Blutdruck herab, wirken ebenfalls beruhigend auf das Nervengebilde und üben auch eine gute Wirkung bei Kreislaufstorungen aus. Zur Bereitung von Sauerstoffbadern diente zuerst das Verfahren von SARASON, wonach im Badewasser Natriumperborat gelöst und dann als Katalysator Manganborat oder nach einem verbesserten Verfahren kolloidales Mangandioxyd hinzugesetzt wird, indem man es uber die ganze Wasserflache verteilt. Die SARASONschen Sauerstoffbäder bringt die Firma ELKANS ERBEN in Berlin unter dem Namen Ozetbader in den Handel. Mit dem Namen Conoxbäder werden stark moussierende Sauerstoffbäder der CONTINENTAL OXYGEN CO. bezeichnet Nach *D R P.* 235 462 von ELB in Dresden werden in Wasser losliche, aber schwerbenetzbare Katalysatoren in porigen Umhüllungen in das Badewasser gebracht, wodurch die Benetzung und damit die Sauerstoffentwicklung beschleunigt wird Bei den Bioxbädern (DR. ZUCKERs fein perlenden Sauerstoffbadern) ist der Katalysator wie bei den ZUCKERschen Kohlensaurebadern in Kissen eingebettet. Das Verfahren von L. ELKAN (*D. R P* 185 331) beruht auf der Verwendung von schwerloslichem Manganborat als Katalysator Nach einem *Zus P* 245 702 kann man an Stelle von Manganborat jeden beliebigen Katalysator verwenden, wenn man außer diesem ein schwerlosliches oder unlosliches Pulver, z B. Kieselsaure, Gips, Aluminiumoxyd, Wismutsubnitrat, Calciumborat, Kieselgur, Eisencarbonat u dgl. benutzt Nach *D. R P.* 248 893 von DR F BRAUNLICH werden Persalz- oder Peroxydlosungen in der fur Bader ublichen Starke zunachst durch eine organische Saure, insbesondere Ameisensäure, neutralisiert Die zur vollstandigen Zersetzung der auf diese Weise gebildeten Wasserstoffsuperoxydlosung erforderliche Kaliumpermanganat- und Sauremenge ergibt sich aus der Gleichung

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

Die Stoffe werden dem Badewasser in obigem Verhaltnis in fester Form zugefügt. Beispielsweise werden 100 *g* Natriumperborat in Wasser gelöst und die Losung mit 120 *g* Ameisensaure von 25% neutralisiert. Zu ihrer Zersetzung werden

25 *g* Kaliumpermanganat, die mit 80 *g* trockenem Natriumbisulfat gemischt und zu Tabletten komprimiert sind, in die leichtbewegte Perboratlösung eingetragen. Dabei tritt glatte und erschöpfende Sauerstoffentwicklung ein. Um einen hohen Übersättigungsgrad des Wassers an Sauerstoff zu erzielen, setzt man dem Wasser nach *D. R. P.* 235 619 von L. ELKANS ERBEN 75—80 *g* Tannin hinzu Als gute Katalysatoren haben sich Blut, Hefe und Fibrin erwiesen, die nach *D. R. P.* 237 814 von MAX ELB in zweckmäßiger Weise durch Hämoglobin des Handels ersetzt werden, wobei das Wasser sein klares Aussehen behält. Dem gleichen Zwecke dient auch das Hepin, eine Leberkatalase der BEHRING-WERKE in Marburg, mit deren Hilfe die Hepin-Sauerstoffbäder dargestellt werden, bei denen der Sauerstoff aus Wasserstoffperoxydlösung erzeugt wird Auch A STEPHAN (*Apoth. Ztg.* **1912**, 79) empfiehlt die Herstellung von Sauerstoffbädern mit technischer Wasserstoffsuperoxydlösung und gibt dazu eine Vorschrift. Als Katalysator benutzt er Hämatogen bzw. Manganborat. Endlich erzielt MAX ELB nach *D R P.* 244 783 klar bleibende Sauerstoffbäder durch Benutzung organischer Mangansalze als Katalysatoren bei Gegenwart von organischen Säuren.

Eine bemerkenswerte Stellung in der Balneotherapie nehmen endlich

c) die Radiumbäder ein Die Forschungen über die Radioaktivität vieler Quellen ließen die Ursachen für ihre Wirksamkeit in neuem Lichte erscheinen und führten auch zu Versuchen zur Erzeugung radioaktiver Wasser für Bade- und Trinkzwecke auf künstlichem Wege. Man benutzt hierzu nicht das Radium, sondern die vom Radium erzeugte gasförmige, radioaktive Emanation (s auch Radioaktivität). Die RADIUM-ZENTRALE in Berlin führt z. B. Radium-Badekapseln ein, die zur Herstellung wohlriechender, radioaktiver Sauerstoffbäder dienen, ferner Radiumschlamm und Radiozon-Kompressen Ferner sind zu erwähnen die Aqua Radiogeni pro balneo der CHARLOTTENBURGER RADIOGEN-GESELLSCHAFT mit 5000 Mache-Einheiten in 100 cm^3, die Emanosol-Badetafeln der *M. L. B.*, ein Gemisch von Soda, Kochsalz und Radiumsalz, dann die Radium-Keil-Badetabletten, welche kochsalzhaltig sind und pro dosi 2000 Mache-Einheiten enthalten, endlich das Radiosolbad, welches zugleich Kohlensäure entwickelt

Lohmann (Sudler)

Bakelit ist ein von L H BAEKELAND (Yonkers, U S A) erfundenes, durch Kondensation von Formaldehyd bzw formaldehydabspaltenden Substanzen und Phenolen hergestelltes Kunstharz, welches unter diesem geschützten Namen seit dem Jahre 1909 in Europa von der BAKELITE-GESELLSCHAFT M B H, Berlin, in den Vereinigten Staaten von Amerika von der BAKELITE CORPORATION, New York, in den Handel gebracht wird

Auf Kunstharze im allgemeinen wird im gesonderten Kapitel „Kunstharze" näher eingegangen werden, der Bakelit muß aber als erstes hartbares Kunstharz, welches sich nicht nur Eingang in die Technik verschaffte, sondern überhaupt den Grundstein der eigentlichen Kunstharzindustrie bildet, die heute in zahllosen verschiedenen Zweigen blüht, einer getrennten Behandlung gewürdigt werden

Vor 1909 gab es keine Industrie der Kunstharze, abgesehen vielleicht von den Anfängen der Darstellung eines Schellacksubstitutes Das von BAEKELAND als wertvoll gefundene, heute in Tausenden von Tonnen verarbeitete harzige, hartbare Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt war bis dahin nur ein unerwünschtes, bei Laboratoriumsversuchen erhaltenes Nebenprodukt, mit dem niemand etwas anfangen wollte, oder, soweit in einzelnen Fällen der Wille dazu vorhanden war, nichts anfangen konnte. Erst durch BAEKELANDS Pionierpatente und planmäßige Bearbeitung nicht nur der Herstellung, sondern besonders auch der Verwendungsgebiete — zum Teil Gebiete, an die früher niemand gedacht hatte — hat mit dem Namen Bakelit ein Siegeszug des Kunstharzes durch die deutsche und die Weltindustrie begonnen

Baekeland verwendete zur Kondensation der Phenole und des Formaldehyds eine Kontaktsubstanz und beschleunigte damit gegenüber dem Verfahren von Story (*D. R. P.* 173 990) die Reaktion ganz beträchtlich Im Gegensatz zu anderen älteren bekannten Verfahren vermied er Säuren, welche die Reaktion in anderem Sinne leiten (Blumer, *D. R. P.* 172 877; *Bayer, D. R. P.* 201 261, Erzeugung löslich bleibender Schellackersatzmittel) oder unregulierbar machen und eine technische Ausführbarkeit nicht oder nur unter Zuhilfenahme von Lösungsmittteln in umständlicher Weise ermöglichen (Smith, *D. R. P.* 112 685; Luft, *D. R. P.* 140 552). Baekeland vermied auch die Lösungsmittel. Er arbeitete mit Basen oder mit solchen Salzen, welche sich bei der Hydrolysierung in eine schwache Säure und eine starke Base spalten, und verwendete z. B. die Carbonate von Ammoniak, Kalium und Natrium, Kalium- und Natriumbicarbonat, Trinatriumphosphat, Borax, Natriumsilicat, Seife, schwefligsaures Natrium, Hydroxyde der Alkalimetalle, Ammoniak, Hydroxylamin, organische Amine, Pyridin und ähnliche Körper. Diese Basen werden in mäßigen Quantitäten — weniger als $1/_5$ der Menge, die nötig wäre, um das Phenol in Phenolat zu verwandeln — angewendet. Nur geringe Mengen von Basen geben technisch wertvolle Produkte.

Darstellung. Nach dem *D R P* 281 454 (vgl auch *E. P.* 21566 [1908], *A. P.* 942 809) werden beispielsweise auf 50 *Gew-Tl.* Phenol und 30—70 *Gew-Tl* Formaldehyd des Handels 1—10 *Gew.-Tl* gewöhnliches wässeriges Ammoniak oder 1—5 *Gew.-Tl.* Anilin oder 1—6 *Gew-Tl.* Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder -carbonat verwendet Wenn die Base stark und die Menge derselben relativ groß ist, kann die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur beginnen, meist wird sie aber durch Erwärmen eingeleitet Die Reaktion wird gewöhnlich durch eine Trennung der flüssigen Mischung in zwei übereinandergeschichtete Lagen angezeigt, d h eine wässerige Schicht, die aus dem abgetrennten Wasser besteht und einige wasserlösliche Substanzen enthält, und eine ölige Schicht, welche die Anfangskondensationsprodukte enthält Die Reaktion wird durch Hitze vervollständigt, u zw kann das Erhitzen in einem geschlossenen oder in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß geschehen, damit Verluste von flüchtigen Substanzen vermieden werden Der Fortschritt der Reaktion kann an der steigenden Viscosität der öligen Flüssigkeit verfolgt werden Das Erhitzen wird unterbrochen, wenn eine für den bestimmten Zweck geeignete Konsistenz erreicht ist Durch Vervollständigung der Reaktion erzielt man ein mehr oder weniger viscoses, elastisches oder halbfestes Produkt, welches für gewisse Verwendungsarten der obenerwähnten öligen Flüssigkeit vorgezogen werden kann Es ist nicht nötig, die ölige Flüssigkeit von der darüber stehenden wässerigen Schicht zu trennen, sondern man kann das Ganze der weiteren Eindampfung unterwerfen, sogar bis zu dem Punkte, wo die Masse elastisch, halbfest oder bei gewöhnlicher Temperatur sogar fest wird, aber noch schmelzbar und in Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aceton löslich bleibt

Nach Baekeland existiert der Bakelit in drei verschiedenen Stufen der Kondensation bzw Polymerisation.

1. Ein Kondensationsanfangsprodukt, Produkt A genannt, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, zähflüssig oder auch fest und spröde sein kann. Es ist farblos bis gelb gefärbt und löst sich in Alkohol, Aceton, Phenol, Glycerin sowie in Natronlauge Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt das feste Material und erstarrt wieder in der Kälte zu einem Produkt, das noch löslich ist

2 Ein Kondensationszwischenprodukt, Produkt B genannt, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde ist Es ist unlöslich, kann aber in Aceton, Phenol oder Terpineol quellen, ohne ganz in Lösung zu gehen Das Produkt B ist nicht mehr schmelzbar wie A, erweicht aber beim Erhitzen und wird elastisch und gummiartig Beim Abkühlen wird es wieder hart und spröde. Obgleich es unschmelzbar ist, läßt es sich unter Druck in einer heißen Form zu einer homogenen Masse zusammenschweißen, die durch zweckmäßige Anwendung von Hitze weiter gehärtet werden kann

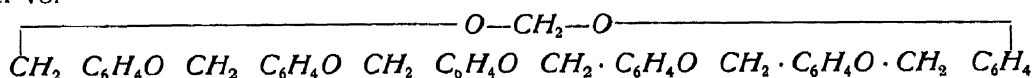
3 Ein Endprodukt, C genannt, welches unschmelzbar und unlöslich in allen, auch alkalischen, Lösungsmitteln ist

Alle Spielarten von A werden, wenn sie lange genug unter den richtigen Verhältnissen erhitzt werden, in B und schließlich in C verwandelt

Die Theorie des Bakelitbildungs- und Härtungsprozesses ist nach Baekeland (*Chem-Ztg* **1909**, 317) die folgende

Stufe A Bildung eines teilweisen Anhydrides eines Phenolalkohols und Methylenglykols, das noch Hydroxylgruppen enthält, welche Natron binden können.

Stufe B Bildung eines höheren Anhydrides durch die Ausscheidung von Wasser Dieses höhere Anhydrid scheint keine Hydroxylgruppen mehr zu enthalten, kann aber noch beim Hinzufügen von Natron alkalische Verbindungen bilden Baekeland schlägt bis zur genaueren Feststellung die Formel vor

$$\overbrace{CH_2\ C_6H_4O\ CH_2\ C_6H_4O\ CH_2\ C_6H_4O\ CH_2\cdot C_6H_4O\ CH_2\cdot C_6H_4O\cdot CH_2\ C_6H_4}^{O-CH_2-O}$$

Stufe C Polymerisation des B-Produktes, wodurch größere chemische Inaktivität und Verschwinden der aktiven Endglieder des Moleküls bedingt werden

Bakelit in seiner einfachsten Form ist hiernach also als ein polymerisiertes Oxybenzylmethylenglykolanhydrid anzusprechen, für welches die Formel $n(C_{43}H_{38}O_7)$ wahrscheinlich ist. Andere Theorien stellten RASCHIG (*Ztschr angew Chem* **1912**, 1947) sowie REDMAN, WEITH and BROCK (*Journ. Ind engin. Chem.* **6**, 3 [1914]) auf. Vgl. auch „Phenol Resins and Resinoids" von L H. BAEKELAND und H. L. BENDER (*Journ. Ind engin. Chem.* **17**, 225 [1925]).

Eigenschaften. Überall, wo Bakelit zur Verwendung kommt, erstrebt man in letzter Linie die Bildung des gehärteten, also unlöslichen und unschmelzbaren Endproduktes C. Dieses ist in reinem Zustand eine fast farblose bis hellgelbe, geruchlose, stark lichtbrechende, durchsichtige, wasserklare oder weiße, elfenbeinartige, harte, durch den Fingernagel nicht ritzbare Masse, *D* 1,25, die sich auch beliebig färben läßt. Bakelit leitet Wärme und Elektrizität nicht und stellt einen hervorragenden Isolator für diese dar. Gegen mechanische Beanspruchung wie Druck, Schlag und Stoß und gegen Wärme ist es außerordentlich widerstandsfähig. Es kann, ohne zu schmelzen und Zersetzung zu erleiden, bis zu 300° erhitzt werden, darüber hinaus tritt Verkohlung, jedoch kaum Verbrennung ein. Es laßt sich auf der Drehbank gut verarbeiten, bohren, sägen und fräsen. Gegen den Einfluß von Feuchtigkeit, Säuren und mäßig *konz.* Alkalien ist Bakelit unempfindlich. Nur von heißer *konz.* Schwefelsäure und Salpetersäure wird es angegriffen

Variationen des Verhältnisses der Ausgangsmaterialien sowie der Kondensationsmittel gestatten, die Produkte verschiedenen technischen Zwecken besonders anzupassen

Die gewöhnlichen Handelsprodukte (A-Produkte) enthalten meist geringe Verunreinigungen von freien Phenolen, Phenolalkoholen und ähnlichen Korpern Reinere Produkte erhält man nach den *D. R. P* 431 514, 432 202, 432 203 und 432 727 der BAKELITE-GESELLSCHAFT.

Infolge der obengenannten Eigenschaften hat Bakelit vor Hartgummi, Galalith, Schellack, Celluloid u. s. w eine Reihe von Vorzügen

Die Überführung von Bakelit A oder B in Bakelit C durch Warme erfolgt, wenn man nicht sehr langsam, d. h. tagelang und zunachst bei niedriger Temperatur, d. h. unter 100°, erhitzt, gewohnlich unter Gasentwicklung, wodurch das Endprodukt blasig und für die meisten Zwecke unbrauchbar werden wurde Die Blasenbildung wird aber durch Erhohung des außeren Druckes wahrend des Erwarmens verhutet, wozu man die Uberführung des löslichen schmelzbaren Kondensationsanfangsproduktes A in den unlöslichen, unschmelzbaren Endzustand C in einer heißen

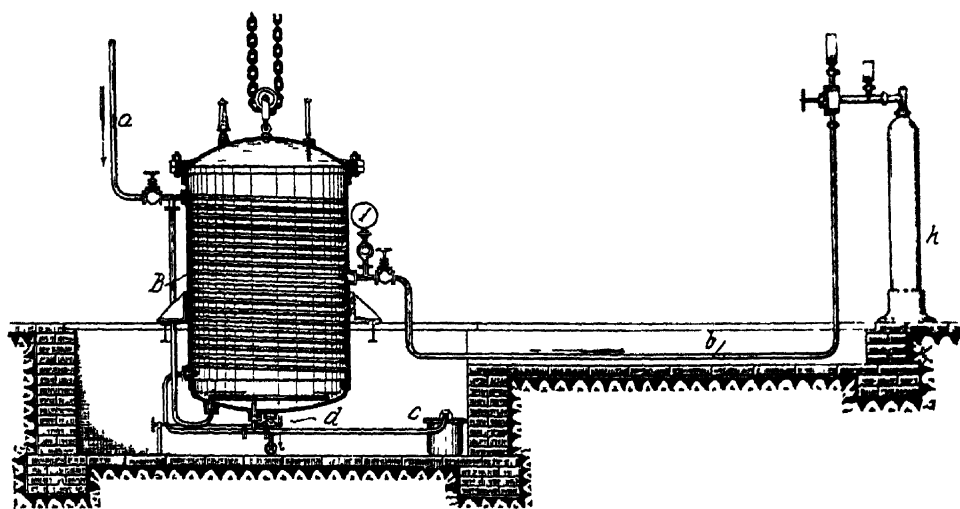



Abb 13 Bakelisator
a Heizdampf; *b* Druckleitung, *B* Bakelisator, *c* Kondenstopf, *d* Ablaßhahn, *k* Kohlensäureflasche

Presse oder in einem Bakelisator (Abb. 13) vornimmt Letzterer ist ein starkwandiges, entweder mit Doppelmantel oder Dampfschlange versehenes, durch gespannten Dampf beheiztes Druckgefäß, das wahrend der Erwarmung durch

Zuführung von komprimierter Luft oder Kohlensäure unter Druck gesetzt wird. Durch einen der Dissoziationsspannung entgegenwirkenden Außendruck wird also die Blasenbildung vollkommen vermieden und ermöglicht, daß die Temperatur rasch auf hohe Hitzegrade getrieben und der Härtungsprozeß außerordentlich verkürzt, d. h. in wenigen Stunden und bei neueren Produkten, die in Mischungen verarbeitet werden, in der Heißpresse sogar Minuten durchgeführt wird. Man wendet im allgemeinen Temperaturen von etwa 160° und einen Druck von etwa 8 *Atm.* an. Dieses Verfahren ist durch das *D. R. P.* 233 803 geschützt und kann nach dem gleichen Patent auch derart ausgeführt werden, daß der Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukten geeignete Füllmaterialien wie Holzmehl, Asbest und Papier vor oder während der Reaktion zugesetzt werden.

Die Eigenschaft des Bakelits, in drei verschiedenen Stadien zu existieren, ist für die Verarbeitung des Materials von größtem Werte. Denn bei allen plastischen Massen ist die Einfachheit der Formgebung das wichtigste Moment. Da Bakelit C keine plastischen Eigenschaften mehr besitzt und sich auch in der Wärme durch Pressen nicht mehr formen oder unter Druck zusammenschweißen läßt, sondern nur auf der Drehbank u. s. w. geformt werden kann, so muß die Formgebungsarbeit für billige Artikel in einem früheren Stadium des Prozesses, im A- oder B-Zustande, erfolgen. Verflüssigter Bakelit A läßt sich zwar leicht und verhältnismäßig schnell durch Eingießen in Matrizen und Erhitzen im Bakelisator formen und härten. Dieses Verfahren ist jedoch für viele Zwecke noch zu langsam und erfordert zu viele Formen, so daß sich die Kosten meist zu hoch stellen würden. Auch kann man auf diesem Wege dem Bakelit nur relativ geringe Mengen von Füllmaterialien einverleiben. Aus diesem Grunde ist der Formgebungsprozeß so vereinfacht worden, daß die Matrizen nur sehr kurze Zeit benutzt zu werden brauchen, d. h man arbeitet meist in einem Preßprozeß und nicht in einem Gießprozeß Man verfährt beispielsweise folgendermaßen·

Man mischt Bakelit A in geeigneten Maschinen sorgfältig mit Asbest, Holzmehl, Papiermasse, Glimmer, Graphit oder anderen Füllmaterialien, u zw verwendet man 20—50% Bakelit Dann bringt man das Gemisch in die üblichen Stahlmatrizen, setzt den Stempel ein und preßt in einer durch Gas, Elektrizität oder gespannten Dampf auf etwa 160—170° erhitzten Presse nieder. In der warmen Form schmilzt der Bakelit und verkittet den Füllstoff, indem er mit diesem durch den Druck in alle, auch die feinsten Hohlräume der Matrize eingepreßt wird Gleichzeitig wird er durch die Hitze in die Stufe B übergeführt, während der Druck das Blasigwerden verhindert Da der Bakelit im B-Zustand nicht mehr schmelzbar ist, kann man das Preßstück in kürzester Zeit aus der Form entfernen, ohne Gefahr zu laufen, daß es später deformiert wird, und kann die Matrize zu einer neuen Operation benutzen Hat man eine genügende Anzahl von im B-Zustand befindlichen Preßstücken angesammelt, so werden sie o h n e Form im Bakelisator oder unter Umständen auch in einem gewöhnlichen Trockenofen gehärtet, d h in den C-Zustand übergeführt, in dem sie das Maximum an Hitzebeständigkeit, Härte und Festigkeit erreichen Statt vom A-Material kann man auch vom feingepulverten, mit Füllmaterialien vermischten B-Material ausgehen, das in der Heißpresse zusammengeschweißt wird

Auf diese Verfahren bezieht sich das *D R P.* 237 790, das die Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd schützt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion zwischen den beiden Komponenten bis zur Bildung eines in Alkohol oder Glycerin unlöslichen, in Phenolen oder Aceton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temperatur harten, in der Hitze weich und elastisch werdenden Zwischenproduktes fortgeführt wird, das nach Erteilung der endgültigen Form bis zur Bildung des Endproduktes erhitzt wird

Neuerdings werden auch Bakelitmischungen in Form sog Schnellpreßmischungen in den Handel gebracht, bei denen der C-Zustand schon in kürzester Zeit, d h in wenigen Minuten, in der Heißpresse erreicht und dadurch die Verwendung eines Bakelisators gänzlich überflüssig gemacht wird.

V e r w e n d u n g Man stellt aus Bakelitpreßmischungen hauptsächlich Bedarfsartikel für die Elektrotechnik, Starkstrom wie Schwachstrom, z. B. Isolierplatten, Schalttafeln, Schalter, Isoliergriffe, Bürstenhalter, Spulenträger, Kappen, Ringe, Stege, Gehäuse, Telephongriffe, -trichter und -muscheln, Radiozubehör und Verteilerscheiben,

aber auch andere Gebrauchsgegenstande, wie Tiegelgriffe, Kannenhenkel, Messergriffe, Untersatze, Tür- und Fenstergriffe, Musikinstrumententeile sowie Grammophonplatten u. s. w. her.

Ein weiteres wichtiges und vielseitiges Anwendungsgebiet fur Bakelit ist die Imprägnation. Es wird hierzu flüssiges Kondensationsprodukt oder festes, das in Spiritus gelöst ist, benutzt.

Man legt z. B. Holz, Pappe, Papier, Asbestpappe oder aber auch ganze Armaturen oder Drahtspulen für Dynamos, Motoren, Bogenlampen u. s. w nach gutem Trocknen in den flüssigen Bakelit, bis möglichst viel Flüssigkeit aufgesogen ist, und unterstützt zweckmäßigerweise die Imprägnierung, wie auch sonst üblich, durch Anwendung von Vakuum und hierauf von Druck. Dann führt man, nachdem der Uberschuß von Imprägniermittel abgetropft ist, durch geeignetes Erhitzen das Kondensationsanfangsprodukt in das Endprodukt über. Die so behandelten Hölzer, Pappen u. s. w. sind absolut dicht, sehr hart, fest und widerstandsfähig gegen mechanische und chemische Einflüsse und gegen Fäulnis geworden; imprägnierte Spulen sind dicht und wasserbeständig, und man lauft bei Verwendung derselben nie Gefahr, daß durch Erhitzung ein Schmelzen der Isoliermasse eintritt Auf die Verwendung des Bakelits zum Impragnieren bezieht sich das *D R. P.* 231 148.

Oft ist es nicht nötig, einen Gegenstand vollkommen zu impragnieren, sondern es genügt ein einfacher Anstrich, eine Lackierung, wozu Auflösungen von Bakelit A in flüchtigen Lösungsmitteln verwendet werden Der Anstrich mit Bakelitlack dient als isolierender Uberzug und als Schutzbekleidung gegen Atmospharilien, Sauren, Laugen, Chemikalien, Spiritus und andere Lösungsmittel Natürlich mussen derartige Anstriche, wenn sie hinreichende Widerstandsfähigkeit erhalten sollen, bei erhohten Temperaturen in C-Bakelit übergefuhrt werden. Man verwendet sie bei Papier, Kunststeinen u. s. w., besonders aber bei Metallen, z B für Beleuchtungsartikel, wie Lampenteile, fur Messingbettstellen, Mobelbeschlage, Kamme, Kunstseidespulen u s. w

Weitere Anwendung findet Bakelit zum Verkleben von Papier und Stoff, da er neben guter Isolation und Klebkraft vor dem Schellack den Vorzug der Unschmelzbarkeit bzw. großeren Hitzebestandigkeit hat Die auf diese Weise erzeugten Materialien, die meist in Zylinderform gewickelt oder in Plattenform gepreßt werden, finden als Hartpapier, vielfach unter geschutztem Namen wie Pertinax, Turbonit u. s w. besonders in der Elektrotechnik weitestgehende Verwendung Stoffbakelit wird für geräuschlos laufende Zahnrader im Automobilbau neuerdings ausgiebig benutzt Man verwendet Bakelit ferner als Bindemittel von Schleifmaterialien zur Fabrikation von Schmirgelscheiben u s. w, als Verkittungsmittel fur Borsten in der Pinselindustrie, zur Herstellung von Dichtungs- und Packungsmaterial (*D R P* 223 714), von Antifriktionsmaterial (*D. R. P.* 226 887) und von Bremsbändern

Ein besonderer Industriezweig hat sich mit der Herstellung saure- bzw chemikalienbestandiger Apparaturen aus Bakelit und bestimmten Fullstoffen gebildet (SAURESCHUTZ, G m b. H, Berlin, Alt-Glienicke). Unter dem geschutzten Namen Haveg finden diese Materialien fur Filterpressen, Nutschen, Turme, Kessel, Horden, Rohre u s w in chemischen Fabriken ausgedehnte Anwendung (vgl *D R P* 316 570, 348 618, 350 819, 359 226, 401 376, 420 338, 420 413, 421 512 sowie Literatur in *Chem -Ztg.* **1925**, 653; **1927**, 349, *Ztschr angew Chem* **25**, 1939 [1912], **38**, 1091 [1925])

Reinbakelit als solcher dient in ausgedehntem Maße an Stelle von Bernstein, Elfenbein, Steinnuß, Horn u. s. w zur Herstellung von Knopfen, Handschuhkappen, Pfeifenmundstücken, Zigarrenspitzen, Perlen, Schmuckwaren und Phantasieartikeln aller Art, Schirm- und Stockgriffen, von Billardballen u a m

Literatur: L. H. BAEKELAND, Bakelit, ein neues synthetisches Harz *Chem.-Ztg* **1909**, 317, 327, 347, 358. – BAEKELAND, Uber losliche, schmelzbare, harzartige Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd. *Chem -Ztg.* **1909**, 857 – BAEKELAND, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte *Chem.-Ztg.* **1912**, 1245 – H LEBACH, Bakelit und seine Verwendung *Chem -Ztg* **1913**, 733, 750.

M Weger

Bakterien, soweit sie technisches Interesse haben, s. Mykologie, technische (im übrigen auch Desinfektion).

Balata s. Kautschuk.

Baldrianpräparate. Baldriandispert, aus Baldrian nach dem Dispertverfahren gewonnen, indem 20—25 Tropfen einem Dragée entsprechen. Baldrinorm ist ein flüssiges Baldrianpräparat, das mit 10% *NaBr* gemischt ist. Baldrianextrakt, gemischt mit diäthylbarbitursaurem Natrium, ist Nervagenin, gemischt mit brausenden Bromsalzen sind Valbromid und Valinervin. Recvalysatum (BÜRGER) ist ein durch Dialyse hergestelltes Präparat aus frischer Baldrianwurzel. Hova-Tabletten (Howaletten) enthalten Baldrian- und Hopfenextrakt.

An synthetischen Präparaten einheitlicher Zusammensetzung s. Bornyval (Isovaleriansäureborneolester), Neubornyval (Isovalerylglykolsäureborneolester), Phenoval (Bromisovalerylphenetidin), Valamin (Valeriansäureester des Amylenhydrats), Validol (Valeriansäurementholester mit 30% freiem Menthol), Validolum camphoratum (Validollösung mit 10% Campher), Valisan (Bromisovaleriansäureester des Borneols), Valyl (Valeriansäurediäthylamid). *Dohrn.*

Baldriansäure, Isovaleriansäure, Isopropylessigsäure, 3-Methylbutansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, hat ihren Namen von der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis), aus der sie durch Destillation mit Bichromat und Schwefelsäure dargestellt wird. Künstlich gewinnt man sie durch Oxydation von Gärungsamylalkohol; s. Isovaleriansäure. *G. Cohn*

Ballongase. Um eine Gondel, die mit Passagieren, Ballast und Instrumenten ein recht erhebliches Gewicht besitzt, in die Luft emporheben zu können, verbindet man sie mit einem Ballon, der mit einem leichten Gase gefüllt ist. Die Größe dieses Ballons muß man so bemessen, daß das Gewicht des ganzen Systems (Gondel + Ballon) kleiner ist als das Gewicht der von ihm verdrängten Luft. In diesem Falle erhält man einen Auftrieb, der den Ballon samt der schweren Gondel in die Luft emporhebt Hieraus ergibt sich bereits die Grundbedingung, die an ein Ballongas zu stellen ist es muß leichter sein als die atmosphärische Luft. Je größer dieser Gewichtsunterschied ist, desto besser eignet sich das betreffende Gas als Ballongas. In Tabelle I sind die spezifischen und Kubikmeter-Gewichte einer Anzahl von Gasen zusammengestellt, die gegenüber atmosphärischer Luft einen Auftrieb haben

Tabelle I
Gase, die gegenüber atmosphärischer Luft einen Auftrieb haben

Gas	Formel	*spez Gew* Luft = 1	Gewicht	Auftrieb
			kg pro *m³*	
Wasserstoff	H_2	0,07	0,09	1,20
Helium	He	0,14	0,18	1,11
Methan	CH_4	0,56	0,72	0,57
Ammoniak	NH_3	0,59	0,76	0,53
Fluorwasserstoff	HF	0,69	0,89	0,40
Neon	Ne	0,69	0,89	0,40
Acetylen	C_2H_2	0,90	1,16	0,13
Äthylen	C_2H_4	0,97	1,25	0,04
Stickstoff	N_2	0,97	1,25	0,04
Kohlenoxyd	CO	0,97	1,25	0,04
Luft von 0°	—	1,00	1,29	0,00
„ „ 100°	—	0,74	0,95	0,34
Steinkohlengas	—	0,36—0,50	0,46—0,65	0,83—0,64
Wasserdampf von 100°	H_2O	0,46	0,59	0,70

Aus dieser ziemlich großen Zahl von Gasen kommen leider nur sehr wenige für die Praxis in Betracht, denn abgesehen von dem möglichst niedrigen *spez. Gew.*, muß ein Ballongas noch eine Reihe anderer Eigenschaften haben. es darf die Ballonhülle nicht angreifen und muß leicht in großer Menge herstellbar sein

Von einem Idealgas müßte man ferner verlangen, daß es nicht giftig, nicht brennbar, gegen Temperaturschwankungen möglichst unempfindlich und schließlich auch leicht zu verflüssigen ist. Ein Gas, das allen diesen Anforderungen genügt, ist leider nicht bekannt.

Wie die Tabelle I zeigt, ist der Wasserstoff von allen Gasen, die wir kennen, bei weitem am leichtesten. Diesem Vorzug steht aber die leichte Entzündbarkeit des Wasserstoffs als ein recht erheblicher Nachteil gegenüber, wie zahlreiche Luftschiffkatastrophen nur zu deutlich gezeigt haben. Ein vollwertiger Ersatz für den Wasserstoff ist nur das Helium, das bekanntlich nicht brennbar ist und hinsichtlich seines Auftriebes nur wenig hinter dem Wasserstoff zurücksteht. Aber leider kommt das Helium nur in recht geringer Menge auf der Erde vor; so enthalten z. B. manche Naturgase Canadas und der Vereinigten Staaten bis zu 1,8% Helium. Man hat denn auch während des Weltkrieges in Amerika eine größere Anlage zur Abscheidung von reinem Helium aus Naturgas durch Verflüssigung und Rektifikation errichtet; doch ist der Preis des Heliums immer noch so hoch, daß es vorerst auch in Amerika nur für militärische Zwecke in Frage kommt.

Vor mehreren Jahrzehnten bereits wurde die Verwendung von Ammoniak als Ballongas angeregt, und man muß zugeben, daß in der Tat dieses Gas dem Luftschiffer manchen Vorteil böte. Denn das Ammoniak läßt sich leicht verflüssigen, es könnte daher in diesem Zustande bequem an Bord mitgeführt und zu Nachfüllungen während der Fahrt verwendet werden. Allein der stechende Geruch und die überaus große Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser machen dies unmöglich. So kommt es denn, daß bisher, sofern man von den neueren, auf Amerika beschränkten Versuchen mit Helium absieht, nur 3 Gase zum Füllen von Ballons Verwendung fanden, nämlich heiße Luft, Steinkohlengas und Wasserstoff. Merkwürdigerweise sind alle 3 Gase bereits im ersten Jahre des Bestehens der Luftschiffahrt (1783) fast gleichzeitig angewendet worden.

Die heiße Luft, die heute nur noch historisches Interesse hat, wurde zuerst von den Brüdern MONTGOLFIER in Annonay (Bretagne) bei ihren Versuchen mit Papierballons als Füllgas benutzt, und am 5. Juni 1783 fand der erste erfolgreiche Aufstieg eines Heißluftballons statt. Diese Ballons, die in der Folge den Namen „Montgolfieren" erhielten, wurden anfangs in der Weise gefüllt, daß man die Hülle an einem Gerüste aufhängte und dann ein Feuer darunter entzündete, das die Luft in dem Ballon erwärmte und ausdehnte. Um ein längeres Verweilen in der Luft zu ermöglichen, ging man aber bald dazu über, die Feuerung mit dem Ballon fest zu verbinden und mit in die Luft zu nehmen, um so durch Anfachen bzw. Dämpfen des Feuers den Ballon nach Belieben steigen oder fallen zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde in der Regel an der weiten unteren Öffnung der Ballonhülle ein Korb aus Drahtgeflecht angebracht, in dem feuchtes Stroh und Wollabfälle verbrannt wurden. Es ist klar, daß bei diesen Ballons die Feuergefahr sehr groß war, und es sind denn auch zahlreiche Unglücksfälle vorgekommen. Darum sind auch die Heißluftballons trotz mancher Verbesserungsvorschläge (regulierbare Petroleumbrenner) heute durch die Gasballons vollständig verdrängt und höchstens bei Schaustellungen noch manchmal zu sehen.

Von weit größerer Bedeutung für die Luftschiffahrt sind das Leuchtgas und der Wasserstoff. Über die Gewinnung dieser beiden Gase vgl. Leuchtgas und Wasserstoff.

Die erste Anwendung des Leuchtgases in der Luftschiffahrt wurde in früheren Jahren allgemein dem englischen Luftschiffer GREEN zugeschrieben, der dieses Gas vom Jahre 1818 an bei seinen Ballonfahrten mit Erfolg benutzte. Neuere Forschungen haben indessen bewiesen, daß schon im Jahre 1783 JEAN PIERRE MINCKELERS, Professor an der Universität Löwen, sich auf Veranlassung des Herzogs von ARENBERG mit der Gewinnung eines leichten, zur Füllung von Luftballons geeigneten Gases beschäftigt hat. Nachdem er die verschiedensten tierischen und pflanzlichen Stoffe der trockenen Destillation unterworfen hatte, ohne zum Ziele zu gelangen, wandte er sich den brennbaren mineralischen Stoffen zu, und am 1. Oktober 1783 erhielt er beim Erhitzen von Steinkohlenpulver in einem Flintenlauf große Mengen eines brennbaren Gases, das 4mal leichter war als die atmosphärische Luft[1]. Zur Herstellung größerer Mengen von Steinkohlengas wurden dann Öfen gebaut, die 4 Rohre von je 20 Pfund Fassungsvermögen enthielten, und im November 1783 sowie in den folgenden Monaten fanden mehrere Ballonaufstiege statt, wobei die Herstellung des Steinkohlengases nach dem von MINCKELERS angegebenen Verfahren erfolgte. Noch im gleichen Jahre beschäftigte sich ein Apotheker in Amiens, ALEXANDER LAPOSTOLLE[2], mit der nämlichen Aufgabe, ohne

---

[1] MINCKELERS, Mémoire sur l'air inflammable tiré de différentes substances. Löwen 1784 (Neudruck, Herzogenbusch 1905).

[2] BERTIN, Les premiers emplois du gaz de houille en aérostation. Amiens 1912. Vgl. hierzu auch SANDER, *Journ. f. Gasbel.* **56**, 1262 [1913].

von den erfolgreichen Versuchen von MINCKELERs Kunde erhalten zu haben Auch LAPOSTOLLE empfiehlt als einfachstes und billigstes Verfahren zur Gewinnung eines Fullgases fur Luftballons, Steinkohle unter Luftabschluß zu erhitzen

Nachdem in der Mitte des vorigen Jahrhunderts bereits in vielen großeren Stadten Gaswerke vorhanden waren, wurde das Leuchtgas mehr und mehr zu Ballonfüllungen verwendet So stiegen z B wahrend der Belagerung von Paris in der Zeit vom 23 September 1870 bis zum 28. Januar 1871 nicht weniger als 64 Ballons auf, in denen 161 Menschen, etwa 3 Millionen Briefe und 364 Brieftauben befordert wurden; nur 5 von diesen Ballons gerieten in die Hande der deutschen Belagerungsarmee.

Heute sind die Gaswerke, deren wir in Deutschland uber 1300 besitzen, die Hauptausgangspunkte fur Freiballonfahrten. In fast allen großeren Orten wurden von den Luftschiffervereinen besondere Ballonfullplatze geschaffen, die meist in nachster Nahe der Gaswerke liegen und mit diesen durch eine Rohrleitung verbunden sind. Je nach den ortlichen Verhaltnissen wendet man zur Füllung eines Ballons erhohten Stadt- oder Behalterdruck an; bei großerer Entfernung des Fullplatzes von dem Gaswerk, oder wenn die Rohrleitung nicht genugenden Querschnitt hat, steigert man den Gasdruck noch weiter durch Einschaltung eines Geblases. Dies ist namentlich bei Wettfahrten notwendig, wo häufig 10, 20 oder noch mehr Ballons gleichzeitig gefullt werden mussen

Das *spez. Gew* des Steinkohlengases betragt in Deutschland gewöhnlich 0,41 bis 0,43 (bezogen auf Luft = 1); diesem *spez. Gew.* entspricht ein Auftrieb von 790—737 *g* für 1 m^3 Gas[1]. Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, das *spez. Gew.* des Steinkohlengases herabzusetzen und damit seinen Auftrieb zu erhöhen. Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß das Leuchtgas eine weitgehende Zersetzung erfährt, wenn es auf etwa 1100—1200° erhitzt wird. Die hierbei vor sich gehenden Reaktionen wurden zuerst 1894 von BUNTE (*Journ. f Gasbel.* **37**, 84 [1894]) näher untersucht. Er fand, daß beim Überleiten von fertig gereinigtem Steinkohlengas durch ein mit Eisenspänen oder Koks gefülltes, auf 1100—1200° erhitztes Porzellanrohr die im Gas enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe und auch das sonst so beständige Methan fast vollständig in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt werden Es entsteht ein Gasgemisch, das neben etwa 81% Wasserstoff namentlich noch Kohlenoxyd enthalt, und zugleich tritt eine Volumenvermehrung von etwa 40% ein, die in der Hauptsache auf den Zerfall des Methans zurückzufuhren ist. Das so erhaltene Gas hatte ein *spez Gew* von etwa 0,2.

Im Jahre 1909 wurden diese Versuche von W. v OECHELHAEUSER und der DEUTSCHEN CONTINENTAL-GASGESELLSCHAFT in Dessau wieder aufgenommen und zu einem Verfahren zur Gewinnung des sog. Dessauer Ballongases (*Journ f. Gasbel* **53**, 693 [1910]) ausgestaltet Es zeigte sich, daß man das fertig gereinigte Gas von etwa 0,41 *spez Gew* nur durch eine in üblicher Weise geheizte und mit kleinstuckigem Koks gefüllte Retorte hindurchzuleiten braucht, um ein Gas mit mehr als 80% Wasserstoff und nur noch etwa 7% Methan zu erhalten Ebenso wie in den modernen Vertikalretortenofen kann die Zersetzung des Gases auch in den alten Ofen mit Horizontalretorten vorgenommen werden, in diesen wurden sogar noch etwas bessere Ergebnisse erzielt Statt eines Retortenofens kann man zur Zersetzung des Gases naturlich auch einen Wassergasgenerator verwenden, wie dies von der *Bamag* vorgeschlagen wurde. Zur Abscheidung des bei der Zersetzung gebildeten Kohlenstoffs und Schwefelwasserstoffs muß das Ballongas beim Austritt aus dem Ofen noch eine kleine Reinigungsanlage durchstromen, die aus einem Luftkuhler, einem Staubfilter und einem Eisenoxydreiniger besteht Die Zusammensetzung des Ballongases war bei den Versuchen in Dessau im Durchschnitt die folgende:

	Steinkohlengas	Ballongas
Schwere Kohlenwasserstoffe	2,6	—
Kohlensaure .	1,3	—
Sauerstoff .	0,2	—
Stickstoff	6,3	5,1
Kohlenoxyd	5,3	7,3
Methan	24,7	5—7
Wasserstoff	59,6	80,7—84,1
Spez Gew	0,41	0,225—0,3

[1] In den letzten Jahren ist allerdings die Mehrzahl der deutschen Gaswerke dazu ubergegangen, dem Steinkohlengas großere Mengen von Wassergas zuzusetzen, wodurch das *spez Gew* auf 0,45 bis 0,48 erhoht wurde, dementsprechend verringert sich der Auftrieb auf 711—672 *g* fur 1 m^3 Gas

Die mit der Zersetzung Hand in Hand gehende Volumenvermehrung des Gases betrug bei sorgfältiger Wartung der Öfen 20%.

Bei einem mittleren *spez. Gew.* von 0,27 beträgt der Auftrieb des Ballongases fast 950 *kg* bei 1000 m^3 Balloninhalt gegen durchschnittlich etwa 750 *kg* bei gewöhnlichem Steinkohlengas. Außer dieser recht erheblichen Auftriebsvermehrung bietet das Ballongas dem Luftschiffer noch andere Vorteile· Es greift die Ballonhülle nicht an, da es vollkommen frei von schweren Kohlenwasserstoffen ist, ferner hat es einen schwächeren Geruch als gewöhnliches Leuchtgas, vor allem aber ist die Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen auf etwa die Hälfte vermindert.

In analoger Weise lassen sich auch Öldämpfe zersetzen (ev noch unter Anwendung von Katalysatoren), so daß man also auch aus Petroleum und anderen Olen unter Umständen ein wasserstoffreiches Ballongas herstellen kann.

Auch das Erdgas kann als Ballongas Verwendung finden. So wurden die der Erdgasquelle in Neuengamme bei Hamburg entstromenden Gase seinerzeit wiederholt zu Ballonfüllungen verwendet. Dieses Gas, das zu etwa 91,5% aus Methan besteht, hat einen Auftrieb von nur 0,54 *kg* für 1 m^3, so daß nur große Ballons mit Erdgas gefüllt werden können Es wäre jedoch ein leichtes, aus dem Erdgas ein wasserstoffreiches Gas zu gewinnen, wenn man es in der oben beschriebenen Weise über glühenden Koks leiten würde. Dabei konnte zur Erhitzung des Kokses ebenfalls Erdgas verwendet werden.

Der Wasserstoff wird zur Füllung von Lenkluftschiffen ausschließlich verwendet; mehr und mehr finden aber in letzter Zeit auch Freiballonfahrten mit Wasserstoffüllung statt. Dies ist namentlich darauf zurückzuführen, daß die elektrochemischen Fabriken, die Wasserstoff als Nebenprodukt gewinnen, das Gas in unkomprimiertem Zustande zu einem sehr niedrigen Preise (meist 10 Pf fur 1 m^3) abgeben. So sind denn in den letzten Jahren zahlreiche Fahrten von Bitterfeld, Griesheim a. M., Gersthofen, Weissig und andern Orten, wo wasserstofferzeugende elektrochemische Fabriken bestehen, angetreten worden Mehrere dieser Werke haben eigens zu diesem Zweck Füllplätze mit Wasserstoffbehaltern angelegt

Ebenso günstig gestaltete sich in fruheren Jahren die Gasversorgung der ZEPPELINWERFT in Friedrichshafen, da in ihrer unmittelbaren Nähe die CARBONIUM-G. m. b. H. eine Fabrik zur Erzeugung von Acetylenruß erbaut hatte Der bei der Acetylenspaltung als Nebenprodukt gewonnene Wasserstoff wurde von suspendiertem Ruß gereinigt und hierauf direkt in den 20 000 m^3 fassenden Gasbehalter der Luftschiffwerft geleitet. Nachdem die CARBONIUM-G m b H ihren Betrieb eingestellt hatte, war die ZEPPELINWERFT gezwungen, ihren Wasserstoffbedarf wieder zu erheblich höherem Preise in Stahlflaschen von auswärts zu beziehen, so daß sie sich zur Errichtung einer eigenen Wasserstoffanlage entschloß. Die meisten Luftschiffhallen sind bis jetzt noch auf den Bahnbezug des Wasserstoffs in Stahlflaschen angewiesen und sind hierfür mit besonderen Abfüllanlagen ausgerustet, die ein gleichzeitiges Entleeren einer größeren Zahl von Flaschen gestatten Dagegen besaßen die deutschen militarischen Luftschiffstationen alle eigene Wasserstoffanlagen, die nach den verschiedensten Verfahren arbeiteten (s Wasserstoff)

Eigenschaften der Ballongase Eine sehr unerwünschte Eigenschaft der Ballongase, namentlich des Wasserstoffs, ist die Diffusion durch die Ballonhulle, die eine ständige Verminderung des Auftriebs verursacht Die Vorgange hierbei wurden von verschiedenen Seiten näher untersucht. So fand G AUSTERWEIL (*Compt rend. Acad. Sciences* **154**, 196 [1912]), daß es sich bei der Abnahme des Auftriebes eines außer Betrieb befindlichen Ballons, dessen Hülle selbstverständlich keinerlei Beschädigungen aufweisen darf, nicht nur um Diffusionsvorgänge handeln kann. Offenbar findet neben der Diffusion auch eine Adsorption des Wasserstoffs durch Kautschuk statt, wodurch die Gasdurchlassigkeit des gummierten Ballonstoffes erheblich größer wird

Über die Veränderung des Wasserstoffs in ruhenden sowie in solchen Ballons, die in Betrieb standen, haben ferner N. CARO und B. SCHÜCK (Deutsche Ztschr. f. Luftsch. **1911**, H. 8) Untersuchungen angestellt, wobei sie fanden, daß das Gas in einem ruhenden Ballon starke Schichtenbildung zeigt, daß entsprechend den Diffusionsgesetzen der spezifisch leichtere Stickstoff der Luft leichter durch die Hülle in den Ballon diffundiert als der Sauerstoff, und schließlich, daß die Diffusion der Luftbestandteile in den Ballon hinein umso rascher erfolgt, je reiner und leichter das Füllgas ist.

Recht wichtig für die Luftschiffahrt ist auch die Kenntnis von der Veränderung der Gastemperaturen während der Fahrt. Hierüber liegen ausführliche Messungen von K. BASSUS und A. SCHMAUS sowie des ZEPPELIN-LUFTSCHIFFBAUS vor, die fortlaufend in der Ztschr. f. Flugtechnik u. Motorluftsch. veröffentlicht wurden.

Literatur: C. GRAEBE, Uber die Darstellung von Ballongas. Denkschrift der 1. Internationalen Luftschiffahrtausstellung (Ila) zu Frankfurt a. M 1909 Bd. II. Verlag von J. Springer, Berlin – A. SANDER, Die Darstellung der Ballongase *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 193 [1911]; Gasindustrie und Luftschiffahrt Handbuch der Gastechnik, Bd. VIII München 1916. Verlag R Oldenbourg. – R. EMDEN, Grundlagen der Ballonfuhrung Leipzig und Berlin 1910, Verlag von B G. Teubner. – R B. MOORE, Helium, its history, properties and commercial development. J. Franklin Inst **1921**, 145. *A. Sander.*

Ballonstoffe. Die aus Stoff gefertigte Ballonhülle bildet einen wichtigen Bestandteil aller Luftfahrzeuge, die mit Hilfe eines leichten Gases in die Luft emporgehoben werden (Registrierballon, Drachenballon, Freiballon, Motorluftschiff). Die Beschaffenheit der Ballonhülle ist von großer Bedeutung für die Leistungsfähigkeit eines Luftballons, es werden daher an die Ballonstoffe hohe Anforderungen gestellt. Außer moglichster Gasundurchlässigkeit wird ein geringes Gewicht sowie große Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische, mechanische und chemische Einwirkungen verlangt. Hieraus folgt, daß es bei der Herstellung der Ballonstoffe nicht nur auf sorgfaltigste Verarbeitung, sondern auch auf tadellose Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien ankommt.

Während man in fruheren Jahren die Ballonhüllen meist aus Goldschlägerhaut (Darmhäute von Rindern, sehr gasdicht und leicht, aber teuer) und imprägnierter Seide herstellte, wendet man heute fast ausnahmslos[1] Hullen aus Baumwollstoff an. Diese werden entweder durch Gummieren oder durch Imprägnieren mit Leinölfirnis gasdicht gemacht. Die namentlich in Frankreich gebräuchlichen gefirnißten Stoffe sind etwas leichter und billiger als die gummierten Stoffe, die indessen viel haltbarer sind. Gefirnißte Hullen bedürfen einer sehr sorgsamen Behandlung und halten selten mehr als 20–30 Fahrten aus, während gummierte Ballonhüllen in der Regel 60–80 Fahrten aushalten und oft auch nach 100 Fahrten noch brauchbar sind Aus diesem Grunde hat man bei uns von Anfang an die gummierten Ballonstoffe bevorzugt.

Uber die Herstellung der Ballonstoffe findet man Naheres unter „Kautschuk“; es sollen daher hier nur ihre Eigenschaften und ihre Prüfung kurz besprochen werden Man unterscheidet mehrere Sorten von Ballonstoffen. 1. einfach gummierte Stoffe, die nur auf der Innenseite gummiert sind, fur kleine Signalballons, 2. doppelte und dreifache Stoffe fur Freiballons und Luftschiffe Bei den doppelten Stoffen spricht man, je nachdem die beiden gummierten Stoffflächen gerade oder diagonal aufeinanderliegen, von „gerade“ oder „diagonal doublierten“ Stoffen Die Diagonalstoffe finden besonders fur Freiballons und unstarre oder halbstarre Luftschiffe Verwendung Denn da hier die Faden der beiden Stoffschichten im Winkel von 45^0 zueinander liegen, kann, falls die äußere Schicht einmal einen Riß erhalt, diese Beschädigung sich nicht so leicht auf die zweite Schicht ausdehnen, wie dies bei gerade doublierten wohl moglich ist.

---

[1] Die kleinen Registrierballons fur meteorologische Messungen werden aus reiner, dünner Gummihaut gefertigt

Über das Gewicht und die Zerreißfestigkeit von Ballonstoffen der CONTINENTAL-CAOUTCHOUC- & GUTTAPERCHA-CO. in Hannover gibt folgende Tabelle näheren Aufschluß:

	Gewicht für das m^2	Festigkeit Kette für den Breitenmeter	Festigkeit Schuß für den Breitenmeter
	g	*kg*	*kg*
Double-Ballonstoff, gerade doubliert	220	900	800
„ diagonal „	290	950	900
„ „ „	330	950	900
„ „ „	260	750	620
„ gerade „	330	1500	1600
„ „ „	270	1500	1600
„ „ „	380	2000	2000
„ „ „	320	2000	2000
„ diagonal „	390	1200	1300
„ „ „	380	1200	1300
Dreifacher Ballonstoff	475	2240	2460

Die Ballonstoffe erhalten, nachdem sie fertig gummiert und vulkanisiert sind, auf der Außenseite in der Regel noch einen Anstrich mit gelber Farbe, um die Gummierung vor der schädlichen Einwirkung der violetten und ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes zu schützen. Zur Gelbfärbung verwendet man meist Bleichromat, seltener Anilingelb und andere Teerfarbstoffe. Wichtig ist, daß der Farbstoff völlig frei von Eisen ist, da diese Verbindungen katalytisch wirken. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes wird dann der Schwefel des vulkanisierten Kautschuks anscheinend zu Schwefelsäure oxydiert, und diese greift nicht nur den Kautschuk, sondern auch die Faser sehr stark an.

An Stelle der Gelbfärbung hat man auch versucht, die Ballonhüllen mit einer feinen Aluminiumhaut zu überziehen. Nach einem Verfahren der A.-G. METZELER & Co. in München (*F. P.* 412 278) wird auf die gummierte Hülle, u. zw. am besten vor dem Vulkanisieren, mit einer Bürste ganz feines Aluminiumpulver aufgetragen. Man erhält so glänzende Stoffe, die gegen Feuchtigkeit und Regen sehr unempfindlich sind, da das Wasser auf der glatten Oberfläche rasch abläuft. Die metallisierten Ballonstoffe haben ferner ein größeres Reflexionsvermögen für Wärmestrahlen, wodurch die Gasverluste durch Sonnenbestrahlung verringert werden. Schließlich heben sich die metallisierten Hüllen mit ihrer silbergrauen Farbe weniger vom Firmament ab als die üblichen gelben Hüllen, was besonders im Kriegsfalle von Wert ist. Die Versuche mit metallisierten Hüllen sind im allgemeinen befriedigend ausgefallen, aber dennoch sind noch recht wenig Ballons mit solchen Hüllen in Gebrauch.

Einen erheblich gleichmäßigeren und haltbareren Aluminiumüberzug als nach dem soeben genannten Verfahren erhält man bei Anwendung des bekannten Metallspritzverfahrens von SCHOOP (vgl. Metallische Überzüge). Hierbei erzielt man eine völlig homogene Metallschicht, die infolge der Wucht, mit der die Metallteilchen auf den Stoff aufgeschleudert wurden, äußerst fest haftet.

Zur Bespannung der Tragflächen von Flugzeugen verwendete man früher ebenfalls gummierte Stoffe, meist beiderseitig gummiertes Leinen, weil hierdurch die Gleitfähigkeit erhöht wird. Da diese Stoffe jedoch nicht völlig gasdicht zu sein brauchen, kann die Gummierung dünner sein als bei den Ballonstoffen. Infolgedessen haben die Flugzeugstoffe auch ein erheblich geringeres Gewicht, u. zw. nur 100–160 *g* für 1 m^2. Die Stoffe dürfen sich nicht dehnen und müssen vor allem wetterbeständig sein. In der Folge überzog man sie statt mit einer Gummischicht mit einem Lack aus Acetylcellulose (Cellon, Emaillit), womit recht gute Erfahrungen gemacht wurden (Bd. I, 133). Die so lackierten Stoffe behalten ihre straffe Spannung, sie sind sehr wetterbeständig, luft- und wasserundurchlässig, abwaschbar und nicht feuergefährlich.

Prüfung der Stoffe. Wie schon erwähnt, ist die Beschaffenheit der Rohstoffe von großer Bedeutung für die Eigenschaften des fertigen Ballonstoffes, aus diesem Grunde ist eine sorgfältige Untersuchung der rohen Baumwollstoffe unerläßlich. Die Gewebe müssen dicht und frei von Knoten

sein. In dem Gewebelaboratorium der CONTINENTAL-CAOUTCHOUC- & GUTTAPERCHA-Co wird jedes Stück des Stoffes vor der Gummierung in der Weise geprüft, daß man den Stoff vor einem Fenster über eine Rolle laufen läßt. Indem man hierbei gegen das Licht sieht, kann man die Reinheit des Gewebes genau feststellen. Ferner wird die Zerreißfestigkeit in Kette und Schuß sowie mit besonders konstruierten Maschinen die Drehung der einzelnen Fäden bestimmt.

Die **Prüfung der fertigen Ballonstoffe** erstreckt sich außer auf die Zerreißfestigkeit auch noch auf die Druckfestigkeit (Zerplatzgrenze), die Gasdurchlässigkeit, die Wärmedurchlässigkeit und die Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit. Zur Bestimmung dieser Werte dient eine Reihe von Spezialapparaten, die teils im Materialprüfungsamte zu Berlin-Lichterfelde, teils in den Laboratorien der großen Kautschukwarenfabriken ausgebildet wurden.

Die Anforderungen, die bei den deutschen Militärluftschiffen an die Ballonstoffe gestellt wurden, sind folgende (nach WOLF-CZAPEK).

	Gewicht für 1 m^2	Zerreißfestigkeit für den Breitenmeter	Zerplatzfestigkeit
Freiballons .	nicht mehr als 280–285 *g*	mindestens 450–800 *kg*	mindestens 0,4 *Atm*
Drachenballons .	280–285 *g*	900–1000 *kg*	0,6 *Atm.*
Kraftballons	bis 340 *g*	1400 *kg*	0,45 *Atm*

Der Gasverlust soll bei allen Ballonstoffen weniger als 10 *l* innerhalb 24h auf 1 m^2 Stoff und bei einem Druck von 30 *mm* Wassersäule sein. Bei wechselnder Temperatur steigt der Gasverlust unter Umständen auf mehr als das Doppelte des obigen Wertes; ferner dringt Luft in den Ballon ein, sobald kein Überdruck mehr darin vorhanden ist. Um den Lufteintritt zu verhindern, verbindet man den Ballon bisweilen während der Nacht mit einer sog. „Ballonamme" (vgl. auch unter „Ballongase").

Zur Bestimmung der **Zerreißfestigkeit** der Ballonstoffe benutzt man ebenso wie in der Textil- und Papierindustrie allgemein den Festigkeitsprüfer von SCHOPPER. Abb. 14 zeigt einen solchen Apparat für Handantrieb, der zur Untersuchung von Stoffproben von 50 *mm* Breite und 100–400 *mm* Länge bestimmt ist.

Der gerade doublierte Stoff wird nach zwei zueinander senkrechten Richtungen geprüft, während bei dem Diagonalstoff eine Prüfung nach allen vier Richtungen der Fäden erforderlich ist.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß man die Prüfung der Stoffe in einem Raum mit möglichst konstanter Luftfeuchtigkeit (etwa 65%) vornehmen. Die Festigkeit wird in der Praxis in Kilogrammen auf 1 *m* Stoffbreite angegeben (vgl. obige Tabelle).

Eine wichtige Ergänzung der so ermittelten Festigkeitswerte erhält man durch den **Zerplatzversuch**. Die bisher hierzu benutzten Apparate waren sehr einfach gebaut und bestanden in der Hauptsache aus einer Trommel von etwa $^1/_2$ *m* Durchmesser, die mit dem Stoff bespannt und dann mit Preßluft gefüllt wurde. Für genaue vergleichende Messungen eignet sich besonders der im Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde benutzte Zerplatzapparat von MARTENS, der den Druck und die Wölbhöhe des Stoffes selbsttätig aufzeichnet und kreisförmige oder auch eckige Stoffproben von 0,01–0,3 m^2 Fläche zu untersuchen gestattet. Der Apparat besteht aus einem mit Preßluft zu füllenden Behälter mit einer Gummiauflage, auf die die Stoffproben mit Hilfe von Ringen gasdicht aufgepreßt werden. Ein Befeuchten der Stoffproben während der Zerplatzprobe mit Seifenlösung, wie es bisweilen zum Nachweis undichter Stellen geschieht, liefert durchaus falsche Werte, da auch bei der Zerplatzprobe die Luftfeuchtigkeit von großem Einfluß ist. Mit Hilfe des Apparates von MARTENS wurde die mittlere

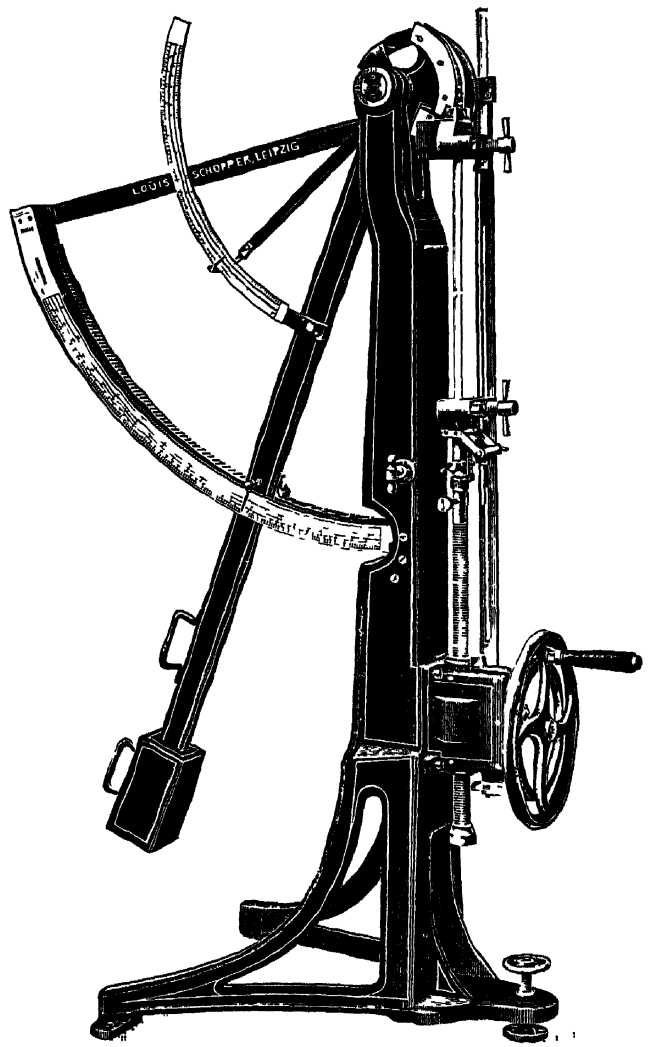



Abb. 14. Festigkeitsprüfer von SCHOPPER.

Zerplatzfestigkeit einer Reihe von diagonal doublierten Ballonstoffen zu 10–18 kg/cm^2 ermittelt (MEMMLER und SCHOB)

Weiter ist für die Bewertung der Ballonstoffe die Gasdurchlässigkeit von großer Bedeutung. Zu ihrer Bestimmung verwendet man in der Industrie in der Regel die Gaswage von RENARD-SURCOUF. Da jedoch mit diesem Apparat nicht ganz einwandfreie Ergebnisse erhalten werden, bestimmt man im Materialprüfungsamt die Gasdurchlässigkeit der Stoffe mit einem von HEYN angegebenen Apparat, bei dem die Stoffprobe zwischen zwei trichterförmigen Glasgefäßen gasdicht eingespannt wird. Während in dem einen Gefäß Wasserstoff zirkuliert, wird aus dem anderen der diffundierte Wasserstoff mittels einer Luftpumpe abgesaugt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und das gebildete Wasser absorbiert und gewogen Mit diesem Apparat wurden im Materialprüfungsamte Werte erhalten, die zwischen 12,2 und 47,9 *l* in 24^h^ und für 1 m^2 Stoff schwanken Sehr einfach und genau läßt sich die Gasdurchlässigkeit von Ballonstoffen auch mit Hilfe des Interferometers bestimmen (FRENZEL)

Schließlich wird auch noch die Wärmedurchlässigkeit der Stoffe ermittelt Bei dem hierfür konstruierten Apparat von BAUER werden stets 4 Stoffproben zugleich über Holzgefäße gespannt und dem starken Sonnenlicht ausgesetzt Mit Hilfe von Thermoelementen wird die Temperaturzunahme im Innern der mit einem schwarzen Anstrich versehenen Holzgefäße ermittelt

Mit Hilfe der genannten Apparate ist eine umfassende Untersuchung der im Handel befindlichen Ballonstoffe im Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde vorgenommen worden, wobei auch der wichtige Einfluß des Alterns, d h. die Veränderung der Ballonstoffe unter der Wirkung von atmosphärischen und mechanischen Beanspruchungen, festgestellt worden ist.

Literatur: *a)* Bücher A MARTENS, Über die technische Prüfung des Kautschuks und der Ballonstoffe im Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde Berlin 1911. – K. W WOLF-CZAPEK, Der Kautschuk, seine Gewinnung und Verarbeitung Berlin 1912 – *b)* Zeitschriften. K MEMMLER und A. SCHOB, Beiträge zur Prüfung von Ballonstoffen. (Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde **1912**, 202–212) – G. HÜBENER, Ballon- und Aeroplanstoffe (*Kunststoffe* **1913**, 385). – A. SANDER, Neuere Materialien für den Luftschiffbau. *Dinglers Polytechn Journ.* **326**, 518, 538 [1911] – W FRENZEL, Die Gasdurchlässigkeit von gummierten Ballonstoffen *Chem-Ztg.* **43**, 530 [1919]; *Gummi-Ztg.* **30**, 708, 728. *A Sander*

Balnacid (CHEM FABR. FLÖRSHEIM) ist aus Buchenholzteerdestillation gewonnene, in Wasser leicht lösliche, schwarze Flüssigkeit. Als Badesalz bei Hauterkrankungen *Dohrn*

Balsame und Harze sind in Wasser unlösliche, meist pflanzliche Exkrete, die nicht mehr in den Stoffwechsel zurückkehren. Sie sind aber nicht nur funktionslose Produkte der Exkretion, sondern spielen auch bei dem Wundverschluß eine Rolle, was sich schon daraus ergibt, daß infolge des Wundreizes bei harzbildenden Pflanzen ein System sekundärer Harzbehälter gebildet wird, die den in ihnen gebildeten Harzbalsam über die Wunde ergießen. Dieses Produkt des sekundären Harzflusses ist häufig anders zusammengesetzt als das primäre Harz

Die Bildung der Harze erfolgt meist in schizogenen[1], sich teilweise durch Auflösung des benachbarten Gewebes lysigen[2] erweiternden, seltener in lysigenen Exkretbehältern, u. zw nach TSCHIRCH in einer resinogenen oder sekretogenen Schicht, in die die sezernierenden Zellen nur die sekretogenen Substanzen abscheiden, die dann in dieser Schicht auf die Sekrete selbst verarbeitet werden, welche Annahme nach TSCHIRCH damit bewiesen ist, daß die Harzlösungen die Zellmembranen nicht durchdringen können. Die sekretogene Schicht bildet zeitweilig eine weiche Schleimmembran, die beim Anschneiden der betreffenden Pflanzenteile mit dem Exkret ausfließt, was zur Bildung von Gummiharzen führt Diesen als endogen bezeichneten Exkretbehältern stehen als exogene die Drusenhaare gegenüber Zweifelhaft ist es, ob man auch die Milchröhren zu den Exkretbehältern im wahren Sinne rechnen kann. Keine Exkretbehälter besitzt das Guajacholz, in dem das Harz in einer zarten, die Zellen des Kernholzes auskleidenden Schicht entsteht

---

[1] Schizogen (σχίζω ich spalte) heißen jene Sekreträume der Pflanzen, deren Entstehung darauf zurückzuführen ist, daß innerhalb einer bestimmten Zellengruppe ein Intercellularraum entsteht Die den Raum begrenzenden Zellen werden zu sezernierenden Zellen umgewandelt und ergießen ihr Sekret in den Hohlraum

[2] Lysigen, d. i durch Lösung entstanden, nennt man in der Pflanzenanatomie jene Sekreträume, welche nicht von sezernierenden Zellen umgeben sind, sondern, einem Absceß vergleichbar, in der Art entstehen, daß in einer Gruppe sekretführender Zellen die Membranen aufgelöst werden Die dadurch gebildeten Räume können sich bedeutend vergrößern, indem die Nachbarzellen mit in die Lösung einbezogen werden

Die Exkretbehälter sind entweder schon in der unverletzten Pflanze vorhanden, wo sich dann unter Umständen neben diesen primären Harzbehältern bei Verwundungen noch sekundäre bilden können, oder die Harzbehälter entstehen erst als pathologische Bildungen bei Verwundung der betreffenden Pflanzenteile. Dementsprechend unterscheidet man auch zwischen physiologischen Harzen, d. h. solchen, die die Pflanze auch unter normalen Bedingungen bildet und die beim Anschneiden der betreffenden Gewebeteile als Primärsekrete austreten, und pathologischen Harzen, welche erst auf Verwundung als sekundärer Harzfluß austreten. Der größere Teil der Harze ist pathologischen Ursprungs. Hinsichtlich des Alters unterscheidet man ferner rezente, rezentfossile (gegrabener Kopal) und fossile (Bernstein) Harze.

Über den sich bei der Harzbildung abspielenden chemischen Vorgang ist kaum etwas bekannt. Zeitweilig nahm man an, daß die Harze durch Oxydation ätherischer Öle entstehen, was aber nicht allgemein aufrechterhalten werden kann, wenn auch bei der Oxydation von ätherischen Ölen harzartige Körper auftreten. So erhielt TSCHIRCH bei der Autooxydation des Terpentinöls 2 Harzkörper: Terpinoresen I und II. Wichtiger sind wohl bei der Harzbildung neben dieser Autooxydation Kondensations- sowie Polymerisationserscheinungen, die vielleicht auf besondere resinogene Gruppen zurückzuführen sind. Die teilweise sehr verschiedene Zusammensetzung der Harze läßt jedenfalls auf einen sehr komplizierten Chemismus schließen, bei dem wohl auch Enzyme eine Rolle spielen.

Aber auch das Primärsekret, das Protoretin, ist noch weiteren Umwandlungen unterworfen, besonders der Autooxydation, die, wie TSCHIRCH zeigt, Veränderungen des Harzes bewirkt, die sich unter anderem durch Zunahme des aus ätherischer Lösung mit Petroläther fällbaren Anteils sowie Veränderungen der chemischen Konstanten (Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl) der Teleutoretine kenntlich macht. So bietet auch der Bernstein ein ganz anderes Bild als die rezenten Coniferenharze. Auch die allmähliche Dunkelfärbung der Randzonen des anfangs hellen Harzkörpers von Asa foetida, Ammoniacum u. s. w ist ein Zeichen für eine spätere Autooxydation. Bei diesen Oxydationen können auch wie beim Japanlack Oxydasen eine wesentliche Rolle spielen. Ferner können diese Veränderungen auch auf Polymerisationsvorgängen oder wie bei den Protoretinen der Coniferenharzbalsame (s. Terpentine) auf Isomerisationen oder auch wie beim Schellack auf Veränderungen des Dispersitätsgrades beruhen, die durch Erwärmen, z B. durch das Schmelzen wie beim Kopal, Kolophonium und Bernstein, durch Einwirkung von Säuren u. s w bewirkt werden.

Erwähnt sei hier noch die Theorie von G. PIGULEWSKI (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1759), nach der die Terpen- bzw Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und die Harzsauren des Terpentins durch Zerfall von primar gebildeten Estern von Harzsauren entstehen.

Was die außere Beschaffenheit der Harze betrifft, so unterscheidet man Weichharze oder Balsame, die bei gewohnlichen Temperaturen flussig oder weich sind, und Hartharze, die erst beim Erwarmen erweichen. Die Weichharze sind kolloide Losungen von Harzen in atherischen Ölen, aromatischen Estern u. dgl In den Hartharzen lassen sich entweder unter dem Mikroskop oder auch schon mit bloßem Auge wie bei der Curaçaoaloe und dem französischen Terpentin deutlich Krystalle erkennen (grobdisperse Systeme), oder sie sind wie die Kap-Aloe durch und durch amorph (kolloide Systeme) Die Protoretine sind auf jeden Fall zunächst alle kolloidal Die Oberfläche der Hartharze ist in der Regel nicht charakteristisch, glatt oder durch Verwitterung mehr oder weniger rauh. Bei den fossilen Kopalen ist sie gänsehautartig runzelig. Die Farbe der Harze ist weiß bis braunschwarz. Viele Harze sind geruchlos, andere besitzen einen spezifischen Geruch. Der *Schmelzp.* der Harze schwankt von 40° (Asa foetida) bis etwa 380° (Bernstein). Doch ist der *Schmelzp* nicht konstant, außerdem auch von der Art der Bestimmung abhängig. In Wasser

sind die Harze unlöslich, mit Ausnahme der Gummiharze, welche in Wasser lösliche Anteile besitzen. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln sind die Harze ganz oder zum Teile löslich, im Gegensatz zu den Gummiarten, die darin unlöslich sind.

Chemische Eigenschaften. Die Harze sind Mischungen sehr verschiedener Zusammensetzung. Als wichtigste Bestandteile sind bisher erkannt: Harzalkohole (Resinole und Resinotannole), Harzsäuren (Resinosäuren), Resine (Harzester) und Resene (gegen Alkali indifferente Substanzen, vielleicht polymerisierte Oxyterpene). Daneben kommen vor: aliphatische Harzkörper, Glucoside, Farbstoffe, Gummi, ätherische Öle, flüssige aromatische Ester wie Benzylbenzoat, aromatische Aldehyde (Vanillin), Enzyme, Bitterstoffe, Eiweißsubstanzen, dann Spaltlinge der Substanzen des Harzkörpers. Für die Bitterstoffe der Harze nimmt TSCHIRCH an, daß sie sekundäre Umsetzungsprodukte von Harzbestandteilen darstellen, so vielleicht von Harzsäuren, die bittere Lactone bilden könnten. TSCHIRCH gelang es auch, eine krystallisierte Harzsäure in einen derartigen amorphen Bitterstoff überzuführen.

Auf Grund dieser wichtigsten Bestandteile hat TSCHIRCH folgendes System der Harze aufgestellt:

A. Resinretine oder Esterharze (enthalten Harzester)
   1. Benzharze, echte Harze, kein Gummi enthaltend;
   2. Gummiharze der persischen und afghanischen Umbelliferen, enthalten auch Gummase.

B. Resenretine oder Resenharze
   1. Burseraceenharze: *a)* Gummiharze, *b)* echte Harze,
   2. Anacardiaceenharze: *a)* Gummiharze, *b)* echte Harze,
   3. Dipterocarpeenharze;
   4. Weißer Peru-Balsam.

C. Resinosäureretine oder Resinosäureharze, enthalten keine Ester
   1. Coniferenharze: *a)* rezente, *b)* rezentfossile, *c)* fossile,
   2. Caesalpinioideenharze.

D. Resinolretine oder Resinolharze, enthalten vorwiegend freie Resinole.

E. Aliphatoresine oder Fettharze, enthalten vorwiegend Körper der aliphatischen Reihe.

F. Chromoretine, enthalten gefärbte Harzsubstanzen.

G. Enzymoretine, Harze, deren Harzkörper von Laccase begleitet wird.

H. Glucoretine, enthalten Zuckerester oder Zuckeräther.

I. Lactoretine (Milchsäfte); hierher auch die an anderer Stelle besprochene Kautschuk- und Guttaperchagruppe.

Hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung ist bemerkenswert, daß die reinen Harzkörper nur aus Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-Verbindungen bestehen und Stickstoff nur als Bestandteil von Beisubstanzen wie Eiweiß enthalten. In den den Harzkörper begleitenden ätherischen Ölen kommt außerdem verschiedentlich Schwefel vor, der auch im Bernstein gefunden wird.

Bei der Analyse der Harze hat sich herausgestellt, daß man eine für alle Harze gemeinsam gültige Methode nicht benutzen darf, daß man vielmehr individuell verfahren muß. Ein brauchbarer sog. analytischer „Gang“ existiert trotz aller Versuche zur Aufstellung eines solchen bisher noch nicht. Man bestimmt in der Regel den *Schmelzp.*, das *spez. Gew.*, den Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt (diesen durch Trocknen über Schwefelsäure), die Löslichkeit in den obengenannten Lösungsmitteln, wie in 80%iger Chloralhydratlösung, auch in Epichlorhydrin bzw. Dichlorhydrin, die Säurezahl, die Verseifungszahl, die Harzzahl, die Gummizahl, die Ester-, Äther- und Anhydridzahlen, die Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahl, die isolierten Harzsäuren, Harzalkohole und ihre Kennzahlen. Mit diesen Arbeiten hat sich hauptsächlich K. DIETERICH beschäftigt, weshalb bezüglich der Einzelheiten auf sein Werk: Analyse der Harze, verwiesen werden muß. GREGER (1910) bestimmte neuerdings den Brechungsindex zahlreicher Harze.

Unter Säurezahl versteht DIETERICH die Anzahl *mg KOH*, welche die freie Säure von 1 *g* Harz bei der direkten (S Z d) oder Rücktitration (S. Z ind) zu binden vermag Die Säurezahl der flüchtigen Anteile (S Z. f.) drückt die Anzahl *mg KOH* aus, welche 500 *g* Destillat von 0,5 *g* Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermag — Die Verseifungszahl bedeutet die Anzahl *mg KOH*, welche 1 *g* Harz bei der Verseifung auf kaltem (V. Z. k) oder heißem (V. Z. h.) Wege zu binden vermag. — Die Harzzahl (H. Z) bezeichnet die Anzahl *mg KOH*, welche 1 *g* gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag — Die Gesamtverseifungszahl (G. V. Z. [fraktionierte Verseifung]) bedeutet die Anzahl *mg KOH*, welche 1 *g* gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung unter aufeinanderfolgender Behandlung mit alkoholischer und wässeriger Lauge in summa zu binden vermag. Die Gummizahl (G Z.) ist die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl Die Acetylzahl (A. Z) ist die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetyl-Säurezahl — Die Carbonylzahl (C. Z) entspricht den Prozenten Carbonylsauerstoff der angewendeten Substanz — Die Methylzahl (M Z) bezeichnet die Menge Methyl, welche 1 *g* Harz ergibt. — Unter Esterzahl (E Z) versteht man die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl. Bestimmt wird außerdem manchmal die Jodzahl (J. Z) oder die Bromzahl (B Z.). Zahlreiche Harze weisen eine Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl auf, ohne Ester zu enthalten. Ebenso geben auch verschiedene reine Harzsäuren eine Verseifungszahl, welche Erscheinung auf verschiedene Gründe zurückgeführt wird. Es wurde deshalb empfohlen, den unrichtigen Begriff „Esterzahl" hier durch Differenzzahl (D Z) zu ersetzen. Neuerdings schlägt TSCHIRCH vor, die Menge des mit Petroläther aus der Ätherlösung des Harzes Ausfallenden und dessen Säure- und Verseifungszahl zu bestimmen, womit ein Rückschluß auf das Alter der Harze und das Maß der stattgefundenen Autooxydation gezogen werden kann

Die Isolierung der einzelnen Harzbestandteile wurde von TSCHIRCH und seinen Schülern meist so vorgenommen, daß die Harze in Äther gelöst werden, wobei sich teilweise eine Trennung in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen Anteil ermöglichen ließ Die ätherische Lösung wurde dann erschöpfend zuerst mit verdünnter Ammoncarbonatlösung, dann mit Natriumcarbonatlösung und schließlich mit sehr verdünnter Alkalilauge ausgeschüttelt Die aus diesen Ausschüttelungen durch Säurezusatz in Freiheit gesetzten Harzbestandteile, meist Harzsäuren, wurden dann meist so weiter behandelt, daß die krystallisierenden Anteile von den amorphen Bestandteilen getrennt, letztere anschließend mit Bleiacetat in die Bleisalze übergeführt wurden Die Bleisalze ließen sich dann häufig wieder in alkohollösliche und alkoholunlösliche trennen Aus der restierenden Ätherlösung wurde dann nach Entfernung des Äthers das etwa vorhandene ätherische Öl mit Wasserdämpfen abdestilliert, der Rückstand meist verseift und die Harzalkohole und Harzsäuren von vorhandenen Resenen getrennt Eine allgemeingültige Methode läßt sich auch für diese Arbeiten nicht aufstellen, bezüglich der Einzelheiten muß auf das große Werk von TSCHIRCH (s Literatur) verwiesen werden. Übrigens bezeichnet TSCHIRCH selbst seine Methode als „keine ideale" Dabei ist auch zu beachten, daß die Löslichkeit der einzelnen Harzsubstanzen nicht allein von ihrer chemischen Natur, sondern auch von ihrer kolloiden Beschaffenheit abhängt Deshalb werden wohl häufig verschiedene Aufarbeitungsfraktionen gleiche Bestandteile enthalten Andererseits ist aber ein großer Teil der bisher isolierten Harzsubstanzen amorph, was eine Kontrolle auf ihre einheitliche Zusammensetzung erschwert

Eine Identifizierung der Harze mit Hilfe gewisser Farbenreaktionen ist nur in wenigen Fällen möglich Hierher gehören die Cholesterinreaktion mancher Terpenharze, die STORCH-MORAWSKIsche Farbreaktion (vorübergehende blauviolette oder rote Färbungen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure), die Reaktionen der Umbelliferenharze mit Salzsäure und Salpetersäure, die Zimtsäurereaktion mancher Benzharze u s w

Verwendung Die Harze werden in ausgedehntem Maße in der Technik verwendet, besonders in der Lackindustrie (s Firnisse und Lacke), in der Papierindustrie, ferner für Kitte und Klebemittel (s. d.) sowie für die als Vehikel für manche Desinfektionsmittel gebrauchten Harzseifen Die vielseitige pharmazeutische bzw medizinische Verwendung tritt quantitativ dagegen zurück

Die Balsame und Harze wurden früher in die 3 Gruppen Balsame, Gummiharze und eigentliche Harze eingeteilt Da bei dieser von rein äußeren Momenten heraus erfolgten Einteilung häufig über die Zuteilung eines Harzes zu einer dieser Gruppen Zweifel bestehen, andererseits auch dadurch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nahestehende Harze getrennt wurden, ist der im folgenden abgehandelte Stoff nach der von TSCHIRCH aufgestellten Einteilung der Harze geordnet

A. Resinretine.

I. Benzharze

1. Acaroidharze oder Acroidharze (Botanybayharz, Grasstree-gum, Blackboygum, Nuttharz, Erdschellack) werden von Arten der stammbildenden, australischen Liliaceen-Asphodeloideen-Gattung Xanthorrhoea (die sog. Grasbäume), besonders von X quadrangulata F. v. M, dann X hastilis R. Br, X. australis R. Br, X. Tataena (vielleicht identisch mit X australis), X. arborea Br., X. Preissii Endl, X macronema u. a.

gewonnen. Das Harz tritt freiwillig aus und bedeckt Stamm und Blattbasen oft in mehrere Zentimeter dicken Lagen, die abgesammelt werden. Die Xanthorrhoea-Harze sind tief gefärbt, rot oder gelb. Man unterscheidet deshalb im Handel auch „rotes“ und „gelbes“ Acaroid.

Rotes Acaroid bildet kleine rotbraune, flache, bestaubte, in dunnen Splittern rubinrot durchscheinende Stucke von schwach benzoeartigem Geruch und unangenehmem Geschmack, loslich in Alkohol, zum Teil loslich in Ather.

Bestandteile Etwa 85% Resin, darin der p-Cumarsaureerythroresinotannolester, $C_6H_4(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot C_{40}H_{39}O_9$, daneben unter anderem p-Oxybenzaldehyd (0,6%), freie p-Cumarsaure sowie ein Riechstoff von Ketoncharakter.

Gelbes Acaroid bildet rundliche, kleine, bestaubte, isabellgelbe bis braune, etwas fliederartig riechende, sußlich aromatisch schmeckende Stucke, gleichfalls loslich in Alkohol Altere Harze nehmen eine tiefrotbraune Außenschicht an und sind außerlich vom „roten“ Acaroid kaum zu unterscheiden. Das gelbe Harz enthalt stets mehr oder weniger Einbettungen von weißen, harten Mandeln.

Bestandteile. Freie p-Cumarsäure, freie Zimtsaure, p-Oxybenzaldehyd, Vanillin, Zimtsaurezimtester, Zimtsäurephenylpropylester. Das Resin besteht aus p-Cumarsäure- sowie Zimtsaureestern des Xanthoresinotannols, $C_{43}H_{46}O_{10}$

Anwendung: In der Seifen- und Lederindustrie, zur Papierleimung, in der Siegellackfabrikation als Schellackersatz, besonders in der Lackindustrie zur Herstellung von dunklen und farbigen Spritlacken. In den Handel kommt besonders rotes Acaroid.

2. *Aloe* (Aloes) ist der eingekochte Saft von Arten der Gattung Aloe. Nach ihrer Provenienz unterscheidet man folgende Sorten:

1. Die im *D. A. B. 6* vorgeschriebene Aloe, die sog Kap-Aloe, stammt besonders von Aloe ferox Miller ebenso die Crown- oder Uganda-Aloe. Zur Gewinnung schneidet man die Blätter ab und packt sie so über eine mit Tierfellen ausgeschlagene Erdmulde, daß der ausfließende Saft in die Mulde läuft Der Saft wird entweder an Ort und Stelle über freiem Feuer eingedampft oder neuerdings auch häufig fabrikmäßig aufgearbeitet.

Eigenschaften Nach *D. A B 6* glanzende, dunkelbraune, bitter schmeckende Massen, die leicht in glasglanzende Stucke mit muschligen Bruchflächen und in scharfkantige, rotliche bis hellbraune Splitter zerbrechen 5 *g* Aloe geben mit 60 *g* siedendem Wasser eine etwas trübe Losung, aus der sich beim Erkalten ungefahr 3 *g* wieder ausscheiden Die durch Erwarmen hergestellte Losung von 1 Tl Aloe in 5 Tl Weingeist bleibt auch nach dem Erkalten bis auf geringe flockige Ausscheidungen klar. Über weitere Untersuchungsmethoden s. *D. A B 6*, S 50

2. Westindische Aloe (Barbados- und Curaçao-Aloe) stammt von A vulgaris Garsault und daneben von der verwandten A chinensis Baker Sie ist schokoladenbraun, tiefbraun oder fast schwarz, auch dunkel leberfarben, harter als Kap-Aloe und fließt niemals zusammen. Bei Behandlung mit Alkohol sind deutlich unter dem Mikroskop Krystalle zu erkennen. Beim Ubergießen mit Salpetersaure tritt Rotfärbung auf.

3. Natal-Aloe. Als Stammpflanze wird teilweise A. succotrina Lam., teilweise A. Marlothii oder A. Barberae Dyer. angegeben Moglicherweise gehen unter dem Namen „Natal-Aloe“ mehrere Sorten, die eigentlichen, die Nataloin enthalten, und andere, die sich der Kap-Aloe nähern Natal-Aloe ist hell graubraun bis hell leberbraun, fast durch und durch krystallin, daher klingende Stucke bildend, außerdem schwächer bitter. Enthält Nataloin, das mit Borax keine fluorescierende Losung, mit Salpetersaure keine Chrysaminsaure gibt.

Daneben sind, wenn auch wenig, im Handel: Indische Aloe von A vulgaris var. littoralis Konig und var officinalis Forsk, Jafferabad-Aloe von A abyssinica Lam. (nach BAKER und DYMOT), nach anderen von A. striatula Kth, Socotrinische Aloe nach BAKER und BALFOUR von A. Perryi Baker und Arabische Aloe, deren Stammpflanze unbekannt ist.

Nach ihrem Aussehen unterscheidet man 2 Handelssorten der Aloe, *a)* A. lucida (hierher: Kap-Aloe, kapartige Barbados- und Curaçao-Aloe, Madagaskar-Aloe und glanzende Jafferabad-Aloe) amorph; *b)* A. hepatica (hierher: leberartige Barbados- und Curaçao-Aloe, braune und schwarze Sansibar, socotrinische und indische Aloe, matte Jafferabad-Aloe und Natal-Aloe), krystallin.

Bestandteile: Aloe besteht neben geringen Mengen ätherischen Öles im wesentlichen aus Aloin und aus Aloeharz. Früher unterschied man Kapaloin, Sokaloin, Curacaloin, Barbaloin, Nataloin u. s. w., von denen die ersteren bis auf Nataloin anscheinend identisch sind. Dieses Barbaloin bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, es ist ein Aloeemodinglucosid der d-Arabinose und bildet mit Salpetersäure Chrysaminsäure. Begleitet wird es von verwandten Substanzen wie Isobarbaloin und dem daraus entstehenden Aloinrot (nach TSCHIRCH · Isobarbaloinrot), ferner von dem amorphen β-Barbaloin, Aloisol, Aloeemodin u. s. w. Nataloin zeigt völlig abweichende Reaktionen, gibt z. B. nicht mit Salpetersäure Chrysaminsäure. Es ist nicht einheitlich; LÉGER isolierte daraus 6, sich durch ihr Drehungsvermögen unterscheidende Substanzen. Das in wechselnden Mengen vorkommende Harz (nach TSCHIRCH und HOFFBAUER. weiche Kap-Aloe 13,2 %, Socotra-Aloe 83,4 % Harz) besteht entweder aus 1. den Resinotannolestern der p-Cumarsäure (Kap-, Uganda-, Jafferabad-, Natal-Aloe), deren Resinotannole nicht identisch, aber nahe verwandt sind, oder 2. aus dem Zimtsäureester eines Aloresinotannols, $C_{22}H_{24}O_4(OH)_2$ (Barbados- und Curacao-Aloe).

Verfälschungen: Steine, Hautfetzen, Eisenstücke, Kolophonium, Sand, Ocker, gebrannte Knochen, Gummi, Süßholzsaft u. s. w.

Anwendung: Für medizinische Zwecke als Tonicum, Emmenagogum, Cholagogum und besonders als Abführmittel, äußerlich als granulationsbeförderndes Mittel bei Geschwüren. Die medizinisch wirkenden Bestandteile sind das Aloin und die begleitenden Anthrachinonderivate. Das Harz ist an der Wirkung unbeteiligt, deshalb ist die Kap-Aloe, die nur geringe Mengen Harz enthält, besonders wertvoll. Die bei der Behandlung mit Salpetersäure entstehende Chrysaminsäure dient auch zum Gelbbeizen von Holz (Aloebeize).

3. ***Benzoe*** (französisch Benjoin). Man unterscheidet verschiedene Sorten.

1. Siam-Benzoe stammt besonders von Styrax tonkinense (Pierre) Craib und Styrax benzoides Craib. Im unverletzten Baume ist Harz nicht vorhanden. Erst nach Verwundungen entstehen durch den Wundreiz schizogene, sich allmählich lysigen erweiternde Harzbehalter. Zur Gewinnung der Benzoe werden meist im Januar in den unteren Teilen des Stammes Längseinschnitte gemacht und jederseits des Schnittes die Rindenpartien abgehoben. Das Ausfließen dauert 2 Monate. Schließlich löst man das Harz zusammen mit der Rinde, unter der es sich angesammelt hat, los. Die Siam-Benzoe ist in 3 Formen im Handel, entweder in kleinen Körnern oder in oft umfangreichen Platten oder in Massen, die aus verklebten Körnern bestehen.

Eigenschaften und Prüfung. Siam-Benzoe bildet nach *D. A. B. 6* flache oder gerundete, gelblichweiße, braunrote oder gelbbraune, innen weißliche Stücke, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen angenehmen Geruch, bei stärkerem Erhitzen stechend riechende Dämpfe abgeben. Erwärmt man Benzoe mit Weingeist, filtriert und vermischt das Filtrat mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die Lackmuspapier rötet. 1 Tl. Benzoe erweicht beim Erwärmen mit 10 Tl. Schwefelkohlenstoff; aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten Benzoesäure aus. Erwärmt man 1 *g* fein gepulverte Benzoe mit 0,1 *g* Kaliumpermanganat und 10 *g* Wasser, so darf sich auch bei längerem Stehen kein Geruch nach Bittermandelöl entwickeln (zimtsäurehaltige Benzoe). Der beim vollkommenen Ausziehen von 1 *g* Benzoe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 0,02 *g* betragen. 1 *g* Benzoe darf beim Verbrennen höchstens 0,01 *g* Rückstand hinterlassen.

Bestandteile. Siam-Benzoe enthält nach TSCHIRCH und LUDY ein Harzestergemisch, u. zw. besonders Benzoesäure-Benzoresinolester (Benzoresinol $C_{16}H_{25}O_2 \cdot OH$) und Benzoesäure-Siaresinotannolester (Siaresinotannol $C_{12}H_{13}O_2 \cdot OH$), daneben freie Benzoesäure, Vanillin und einen Ester des Benzyl- oder Zimtalkohols. Die Gesamtsäure beträgt 39,23–39,45 %, davon frei 21,47–22,34 %. Nach späteren Untersuchungen von REINITZER sind die von TSCHIRCH gefundenen Resinole der Siam- und Sumatra-Benzoe sekundäre, erst bei der Aufarbeitung entstandene Umwandlungsprodukte eines mit Benzoesäure veresterten Harzalkohols, des Lubanols, das mit Coniferylalkohol identisch oder diesem sehr nahestehend ist. Auch die amorphe Grundmasse besteht nach ihm aus Lubanolbenzoat, das, mit alkoholischer Kalilauge behandelt, ein dem Siaresinol ähnliches Produkt ergibt. Nach ZINKE und LIEB sind die Resinole der Siam- und Sumatra-Benzoe keine Resinole, sondern Harzsäuren; sie beschreiben die krystallisierte d-Siaresinolsäure und die isomere d-Sumaresinolsäure.

Anwendung. Als Zusatz zu Räuchermitteln, früher auch zur Darstellung von Anilinblau an Stelle von Benzoesäure, in der Parfümerie zur Herstellung von Essenzen, Pomaden. Als Arzneimittel, besonders als Expectorans, als Benzoetinktur, ferner zur Herstellung feiner Spritlacke, z. B. zum Lackieren von Schokolade und anderen Konfitüren, und zur Darstellung sublimierter Benzoesäure.

2. Sumatra-Benzoe stammt von Styrax Benzoin Dryand. Zur Gewinnung werden 2mal, selten 3mal im Jahr Einschnitte in die jüngeren Stämme gemacht

und die erhärtete Benzoe angesammelt, teilweise durch Erweichen von Rindenteilen befreit. Sie besteht aus einer rubinroten bis graubraunen Grundmasse, in die helle Mandeln eingelagert sind.

Bestandteile. Besonders Harzestergemisch, das zum größten Teile aus Zimtsäure-Sumaresinotannolester, zum kleineren Teile aus Zimtsäure-Benzoresinolester besteht. Daneben freie Benzoesäure und Zimtsäure, Zimtsäurezimtester (Styracin), Zimtsäurephenylpropylester, Zimtsäurebenzylester sowie Spuren von Benzol, Benzaldehyd und Styrol. Über neuere Untersuchungen s. Siam-Benzoe.

3. Palembang-Benzoe stammt wohl auch von Styrax Benzoin Dryand. Stellt eine weiße Grundmasse, von rubinroten bis braunroten Streifen und Fäden durchzogen, dar. Die Stücke enthalten meist viel Rinden- und Holzreste.

Sie enthält Benzoesäure, aber keine Zimtsäure.

4. Penang-Benzoe soll nach HOLMES von Styrax subdenticulatum Miquel stammen. Sie besteht aus einer rubinroten bis braunen Grundmasse, in die wenig helle Mandeln eingebettet sind. Sie ist wohl ein Gemisch verschiedener Sorten, worauf auch die wechselnde chemische Beschaffenheit schließen läßt.

5. Kalkutta- oder Block-Benzoe enthält nur Benzoesäure.

6. Bolivianische Benzoe (Estoraque oder Benjui) stammt von Styrax Pearcei Perk. var. bolivianus Perk., enthält Benzaldehyd, Vanillin, viel Zimtsäure und wenig Benzoesäure sowie Ester des Benzoresinols und Boliresinotannols. Der Storax von Bogota stammt von St. aureum Mart., in Bolivien Benjui oder Estoraque genannte Harze liefern ferner St. camporum Pohl, St. ferrugineum Pohl und St. reticulatum Mart.

Verfälschungen. Kolophonium, Dammar, Styrax, Terpentin sowie auch andere Harze. Die Siam-Benzoe wird mit der billigeren Sumatra-Benzoe verfälscht.

4. Cabureibabalsam (Baume de Perou brun, Baume de Perou sec) stammt wahrscheinlich von Myrocarpus fastigiatus Fr. All. oder M. frondosus All. aus Brasilien. Er bildet eine feste, rötlichbraune, angenehm nach Styrax und Tolu-Balsam riechende Masse, ist manchmal noch nicht erhärtet. Er enthält keine Zimtsäure, kein Cinnamein, freie Benzoesäure, Vanillin und Harzester der Benzoesäure, nach TSCHIRCH und WERDMÜLLER besonders des Cabureibaresinotannols, $C_{14}H_{14}O_4$. Der Cabureibabalsam wurde früher zur Bereitung des Baume de Monsieur le Commandeur benutzt.

5. Drachenblut (sanguis draconis). 1. Palmdrachenblut ist das Harz der Früchte von Calamus Draco Willd., einer auf den Sundainseln, besonders Sumatra, Palembang, Jambi und Borneo, vorkommenden klimmenden Palme. Aus den mit dachziegelig deckenden Schuppen gepanzerten Beerenfrüchten dringt zwischen den Schuppen das Harz in Tröpfchen heraus, die direkt als Drachenblut in Tränen oder zu größeren Körnern zusammengeschmolzen (Drachenblut in granis) in den Handel kommen. Es werden auch die Früchte erwärmt und das dabei ausfließende Harz zu Stangen geformt, die, in Blätter gehüllt, in den Handel gelangen.

Eigenschaften. Palmdrachenblut ist dunkelrotbraun, fast schwarz, im Bruch glänzend rot, undurchsichtig, spröde, geschmack- und geruchlos, löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff sowie in 80%iger Chloralhydratlösung. H. Z. nach DIETERICH 79,8–119,0, V. Z. 86–173.

Bestandteile. Das Harzgemisch besteht aus Benzoesäure-Drakoresinotannolester, dem etwas Benzoylessigsäuredrakoresinotannolester bzw. dessen Enolform beigemengt ist. Daneben 13,6% Dracoresen, $C_{26}H_{44}O_2$, 2,5% Dracoalban, $C_{20}H_{40}O_4$, 0,33% ätherunlösliches Harz, Asche (3–8%), pflanzliche Rückstände (etwa 18,5%).

Anwendung. Früher bei Diarrhöen, Dysentrie, auch äußerlich, jetzt zur Bereitung von Pflastern, vorzugsweise, wie von jeher in China, in der Firnis- und Lackfabrikation zur Herstellung feiner Möbelpolituren u. s. w., auch von Pigmentpapieren. Das aus dem Palmdrachenblut dargestellte Dracorubin benutzte DIETERICH als Reagens (Dracorubinprobe).

2. Socotra-Drachenblut, aus Socotra und dem gegenüberliegenden arabischen Festlande, stellt das aus natürlichen oder durch Verwundung erzeugten Rissen der Rinde austretende und nach dem Erhärten abgesammelte Harz von Dracaena Cinnabari Balf. fils (Liliaceae) dar.

Es bildet glanzende, rotbraune Stucke, die fast unloslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, gut loslich in Alkohol und Aceton sind.

Nicht mehr im Handel ist das canarische Drachenblut von Dracaena Draco L. Beiden Drachenblutsorten fehlt nach DIETERICH das Dracoalban.

Das amerikanische Drachenblut stammt von Pterocarpus draco L. (Leguminosae); es ähnelt den Kinoarten.

6. Honduras-Balsam stammt von einer Liquidambarart, vielleicht von L. styracifluum var mexicanum. Er wurde häufig mit dem weißen Peru-Balsam verwechselt und zusammengeworfen. Er wird ähnlich wie der Straßburger Terpentin gewonnen; doch stellt der Honduras-Balsam ein pathologisches Produkt dar, worauf auch seine Zusammensetzung hindeutet.

Bestandteile· Nach TSCHIRCH und WERDMULLER· Im hellen Balsam Zimtsaure, Honduraresinotannol verestert mit Zimtsaure, β-Honduroresen, im Cinnamein Zimtsaure, Honduran, C_8H_{10}, Distyrol, Kohlenwasserstoff C_9H_{12}, Phenylpropylalkohol, Zimtalkohol Im dunklen Balsam freie Zimtsaure, Zimtsäureester des Honduresinols, ein Resen und im Cinnamein. ein Resen, ein 2wertiger Alkohol Hondurol $C_{17}H_{16}O_2$, Distyrol, Phenylpropylalkohol, Zimtsaure.

7. Peru-Balsam stammt von Myroxylon balsamum (L.) Harms var. Pereirae (Royle) Baillon. Der Balsam wird hauptsächlich nur in einem kleinen Distrikte in San Salvador an der sog. Balsamküste, in geringen Mengen auch in Honduras gewonnen. Zur Balsamgewinnung, die im November anfängt und bis Mai dauert, und die bereits beginnt, wenn die Bäume in 1 *m* Stammhöhe 60 *cm* Umfang haben, wird der untere Teil des Stammes etwa 20—30 *cm* uber dem Boden in einer Ausdehnung von 25.15 *cm* mit einem harten Gegenstand beklopft und die Korkschicht und die primäre Rinde abgelost Nach einigen Tagen tritt etwas Balsam aus, der durch einen Lappen aufgesaugt wird (Taguazoute- oder Taguacoute-Balsam). Dann werden die Wundstellen mit Fackeln geschwelt, worauf nach etwa 8 Tagen reichlich Balsam austritt, der durch angefeuchtete Lappen aufgefangen wird (Lappenbalsam oder Balsamo de trapo) Nun wird die gebrannte Stelle tief eingeschnitten und, wo zu stark gebrannt, abgekratzt, worauf neuer Balsam austritt, welcher 1—2 Lappen sättigt (Balsamo de contrapique) Endlich wird von neuem geschwelt, worauf nochmals Balsam austritt, womit dann die Stelle erschöpft ist. Jetzt wird das ganze benachbarte Rindenstück bis auf das Holz abgekratzt, zu Pulver zermahlen und mit Wasser ausgekocht, wobei sich der dickflüssige Rindenbalsam (Balsamo de cascaro) abscheidet. Der Handelsbalsam ist ein Gemisch von Lappen- und Rindenbalsam Nach Entfernung der Rinde wird das darunter liegende Holz ebenfalls mit Fackeln bearbeitet und der austretende Balsam aufgefangen. Altere Bäume werden bis zu einer Hohe von 7 *m* ausgebeutet Die Bearbeitung einer Stelle dauert etwa 6 Wochen, die eines 5 *m* hohen Stammstückes etwa 2½ Jahre Starke Baume werden an mehreren Stellen geharzt Nach TSCHIRCH bildet sich der Balsam besonders im Neuholz Aus den Lappen wird der Balsam durch Auskochen und folgendes Auspressen erhalten

Eigenschaften Das *D A B 6* beschreibt den Peru-Balsam als eine dunkelbraune, in dunner Schicht klare, braunlichgelbe, nicht klebende oder Faden ziehende, an der Luft nicht eintrocknende Flussigkeit von aromatischem, an Vanille erinnerndem Geruch und kratzendem, schwach bitterem Geschmack, die sich klar in dem gleichen Teile Weingeist, nur teilweise in Ather oder Petrolather lost *D* 1,145—1,158 E Z des Cinnameins 235—255 Uber Prufungen auf Kolophonium, kunstlichen Perubalsam u a. s *D A B 6*, S 85

Verfalschungen Fette, Ole, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Canada-Balsam, Tacamahac, Benzoe, Kolophonium, Harzol, Wasser, Alkohol, Styrax, Tolu-Balsam, kunstliche Balsame u a m Die meisten Peru-Balsame, besonders die als „Handelsbalsame" bezeichneten, sind verfalscht

Bestandteile Guter Peru-Balsam enthalt uber 60% Cinnamein, welches zum großeren Teil aus Benzoesaurebenzylester, daneben aus Zimtsaurebenzylester und einem von THOMS isolierten Alkohol Peruviol (identisch mit Nerolidol), $C_{15}H_{26}O$, besteht Der Harzanteil des Balsams besteht fast ganz aus dem Zimtsaureester des Peruresinotannols (Peruresinotannol $C_{18}H_{19}O_4$ OH), dem nur geringe Mengen Benzoesaure-tannolester beigemengt sind Daneben finden sich Spaltungsprodukte der Harzester, freie Benzoesaure, freie Zimtsaure und freies Peruresinotannol, ferner Vanillin und Farnesol, $C_{15}H_{26}O$

Anwendung Der Peru-Balsam findet vielseitige Anwendung in der Medizin, besonders zur Behandlung von Hautkrankheiten, Ekzemen, als Frostmittel, zur

Ungezieferentfernung, in der Parfümerie- und Schokoladenfabrikation als Vanilleersatz, als Zusatz zu Räuchermitteln u. s. w.

Künstliche Peru-Balsame bestehen meist aus Mischungen synthetisch dargestellten Benzoesäurebenzylesters (Peruscabin) mit Ölen, z. B. Ricinusöl (Peruol), mit Kolophonium, anderen Harzen und Zimtsäurebenzylester (Perugen) u. s. w. Künstliche Peru-Balsame riechen meist deutlich nach Benzaldehyd; ihr Cinnamein weist meist einen geringen Chlorgehalt auf. Weißer Peru-Balsam s. S. 86.

8. Quino-Quino-Balsam stammt von Myroxylon balsamum (L.) Harms var. γ-punctatum (KLOTSCH) Baillon. (Peru, Südbrasilien, Ostbolivien). Er ähnelt dem Peru-Balsam, von dem er sich durch geringeren Cinnameingehalt unterscheidet, und dem Tolu-Balsam. Der Balsam wird als Räuchermittel, auch zu Anstrichen benutzt.

9. Storax (Styrax). 1. Der orientalische Storax stammt von Liquidambar orientale Miller, einer südwest-kleinasiatischen Hamamelidacee. Er wird gewonnen, indem die Rinde Ende des Frühlings an zahlreichen Stellen eingeschnitten und dann nebst dem darunterliegenden Holze vom Juli bzw. August an während des ganzen Winters abgeschält oder abgekratzt, dann ausgekocht und ausgepreßt wird. Der Balsam wird in Fässer gefüllt und Wasser aufgegossen, um ihn weich und mausgrau zu erhalten, oder ohne Wasser in kleine Blechbüchsen gefüllt. Der Balsam ist pathologischer Natur; die Rinde und das Holz unverwundeter Bäume enthalten keine Harzbehälter; diese bilden sich erst nach Verletzung der Rinde im Splintholz.

Eigenschaften: Roher Storax ist eine graue, trübe, klebrige, zähe, dicke Masse von gewürzhaft kratzigem Geschmack und eigenartigem Geruch, die in Wasser untersinkt, wobei sich an der Oberfläche des Wassers nur vereinzelte, farblose Öltröpfchen zeigen. Beim Kochen mit wenig Wasser scheiden sich aus dem Filtrat nach dem Erkalten Krystalle von Zimtsäure aus. Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure tritt Geruch nach Bittermandelöl auf.

Gewöhnlich wird Storax im gereinigten Zustande benutzt. Man reinigt ihn durch Auflösen in Weingeist, Filtrieren und Verjagen des Weingeists. Gereinigter Storax stellt eine braune, in dünner Schicht durchsichtige Masse von der Konsistenz eines dicken Extraktes dar, die sich im gleichen Teile 90%igen Alkohols klar lösen muß und beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 10% verlieren darf.

Bestandteile. Das Harz besteht nach TSCHIRCH aus dem Zimtsäureester des Storesinols. Nach HENZE ist das Storesinol bzw. sein Ester ein Gemisch von mindestens 5–6 Körpern, darunter Pimarsäure, Abietinsäure, ein Keton, ein Harzalkohol. Nach TSCHIRCH stammen diese freien Coniferenharzsäuren von Verunreinigungen. Das Cinnamein des Storax enthält 2–3% Styrol, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, 5–10% Styracin (Zimtsäurezimtester), etwa 10% Zimtsäurephenylpropylester und Zimtsäureäthylester, ferner Vanillin und Styrocamphen. Storax enthält nach C. LIEBERMANN ferner Isozimtsäure und einen phlobaphenartigen Körper.

Anwendung: Als Räuchermittel, in der mikroskopischen Technik, früher zur Darstellung von Zimtsäure, in der Medizin gegen Scabies.

Die Preßrückstände der Rinde sind unter der Bezeichnung Cortex Thymiamatis im Handel. Aus ihr bereitet man durch Zumischen von ¼ des Gewichtes Styrax liquidum und etwas Weihrauch und nachfolgendes Erhitzen den Storax calamitus.

2. Amerikanischer Storax (Sweetgum, Redgum, Amberbaumgummi) stammt von Liquidambar styraciflua L., ist im Aussehen und in der chemischen Zusammensetzung dem orientalischen Storax sehr ähnlich, wird wie dieses, aber auch zur Herstellung von Kaugummi verwendet.

3. Chinesisch-formosanischer Storax stammt von Liquidambar formosanum Hance, gelangt aus Französisch-Indochina in den Verkehr.

4. Burma-Storax (Rasamalaharz) stammt von Altingia excelsa Noronha (Java, Sumatra, Burma, Neuguinea, Cochinchina, Yünnan). Es kommt nicht in den europäischen Handel.

Verfälschungen: Asche, Ricinusöl und andere fette Öle, Fichtenharz, Terpentin, Petrolrückstände u. a. m. Der orientalische Storax ist nach der Literatur in der Regel verfälscht.

10. Tolu-Balsam stammt von Myroxylon balsamum (L.) Harms, var. genuinum Baillon, einer dem Perubalsambaum sehr nahe stehenden, südamerikanischen Leguminose. Zur Gewinnung werden am Stamm bis ins Holz reichende Einschnitte

in Form eines V gemacht, an dessen Scheitel man ein Bohrloch anbringt, dort die Rinde abhebt und ein Gefäß einklemmt. Der im frischen Zustande flussige, stark fadenziehende Balsam wird dann meist in Blechbüchsen umgefüllt, wo er mit der Zeit erhärtet.

Eigenschaften· Tolu-Balsam ist eine im frischen Zustande zahflussige bis knetbare, mit Krystallen durchsetzte, allmählich fest und zerreiblich werdende, braunlichgelbe bis braune Masse von angenehm aromatischem, an Vanille erinnerndem Geruch und schwach säuerlichem, kratzendem Geschmack, die sich in Chloroform, Kalilauge und siedendem Weingeist klar oder nur schwach trübe, in Schwefelkohlenstoff nur zum Teile löst S. Z. 112–168, V Z 154–210 Uber Prufung, besonders auf Kolophoniumzusätze s. *D A. B 6*, S 87.

Bestandteile· Das zu etwa 80% vorhandene Resin des Tolu-Balsams besteht aus dem Zimtsaureester des mit dem Peruresinotannol homologen Toluresinotannols ($C_{16}H_{14}O_3[OCH_3]\cdot[OH]$), dem etwas Benzoesauretannolester beigemengt ist. Das zu 7,5% vorhandene Cinnamein besteht aus Benzoesaurebenzylester, daneben auch Zimtsaurebenzylester, ferner enthalt der Balsam nach TSCHIRCH 12–15% freie Sauren, besonders Zimtsäure neben weniger Benzoesaure, dann Farnesol und Vanillin. Keiner der Bestandteile des Tolu-Balsams findet sich in der unverletzten, nach Cumarin riechenden Rinde des Baumes

Verfalschungen Zusätze von Styrax, Copaivaharz, Kolophonium u. s. w

Anwendung: In der Medizin gegen Bronchialkatarrh als Expectorans, in der Parfümerie und als Rauchermittel.

II. Gummiharze der persischen und afghanischen Umbelliferen.

1. Ammoniacum (Ammoniakgummi) stammt von Dorema Ammoniacum Don. (Afghanistan, Persien, Buchara), geringfugig auch von anderen Doremaarten. Der freiwillig aus Rissen des Stengels, die teilweise durch Insekten verursacht werden, sowie in den Achseln der blütentragenden Aste und an der Basis der kleinen Dolden austretende Milchsaft bildet erbsen- bis nußgroße Tropfen, die sich an der Luft mit einer gelblichen Kruste uberziehen. Die Droge wird entweder direkt abgesammelt, oder es werden die harzhaltigen Stengel nach Bombay verkauft, wo man dann das Harz abliest.

Eigenschaften. Nach dem *D A. B. 6* besteht das Ammoniakgummi aus losen oder zusammenhängenden Kornern von braunlicher, auf dem Bruche weißlicher Farbe In der Kalte ist es sprode, in der Warme erweicht es, ohne klar zu schmelzen Es riecht eigenartig, schmeckt bitter, scharf und gewurzig Beim Zerreiben von 1 *g* Ammoniakgummi mit 3 cm^3 Wasser bildet sich eine weiße Emulsion, die nach Zusatz von Natronlauge gelb, dann braun wird Uber Prufung auf Zusatze von Asant, Galbanum und afrikanischem Ammoniakgummi s *D A B 6*, S 36 Zur Herstellung des Pulvers wird Ammoniakgummi uber gebranntem Kalk getrocknet und dann zerrieben

Bestandteile 22,6% Gummi, wenig athërisches Ol (enthalt keinen Schwefel und kein Azulen), Pektinstoffe, Verunreinigungen, freie Salicylsaure und Harz, in diesem als Hauptbestandteil der Salicylsaureester des Ammoresinotannols, $C_{18}H_{29}O_2(OH)$, außerdem ein Resen

Anwendung. Für Kitte sowie in geringem Umfang fur pharmazeutische Zwecke zur Bereitung von Pflastern, zur Behandlung von Geschwüren, Huhneraugen, Rheumatismus; innerlich als Stimulans und Expectorans.

Afrikanisches Ammoniacum stammt nach LINDLAY von der in Nordafrika, auch in Syrien vorkommenden Ferula tingitina L., es enthalt Umbelliferon.

2. Asa foetida (Asant, Stinkasant, Teufelsdreck) stammt von Ferulaarten, nach *D A. B 6* namentlich von F. assa foetida L, F. foetida (Bunge) Regel, die TSCHIRCH mit F. assa foetida vereinigt, und F. narthex Boissier. Die Droge besteht aus dem eingetrockneten Milchsafte der Wurzeln Zur Gewinnung schneidet man an der durch Abschneiden der Stengel freigelegten Wurzel Querscheiben ab, worauf nach einigen Tagen der hervorquellende Milchsaft abgekratzt wird, welches Verfahren mehrmals wiederholt wird. Diese Droge bildet die sog Hingra-Asa, die nach Europa gebrachte Handelssorte. Daneben werden auch Einschnitte in den oberen Teil der Wurzel gemacht, wobei der austretende Milchsaft in Tränenform erstarrt, oder man legt die Wurzel frei, schneidet den jungen Blattschopf ab und sammelt das dabei austretende Exkret (Hing-Asa, vermutlich von F. alliacea Boissier gewonnen).

Eigenschaften Asa foetida besteht nach *D A B 6* entweder aus losen oder verklebten Kornern oder aus großeren Klumpen mit gelbbrauner Oberflache und weißer, am Rande mitunter brauner Bruchfläche, die bald rot anlauft und allmahlich braun wird Asant riecht durchdringend knoblauchartig und schmeckt bitter und scharf 1 Tl Asant gibt beim Verreiben mit 3 Tl. Wasser eine weißliche

Emulsion, die nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflussigkeit eine gelbe Farbe annimmt Uber Nachweis etwa zugesetzten Galbanums s. *D. A B. 6*, S 79 Zur Herstellung des Pulvers wird Asa foetida wie Ammoniacum behandelt

Bestandteile. Asant enthalt etwa 25% Gummi, 7% atherisches Ol, 62% Harz, das aus dem Ferulasaureester des Asaresinotannols, $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$, besteht, ferner freie Ferulasaure (1%) und freies Asaresinotannol, ferner Vanillin. Das atherische Ol enthalt wahrscheinlich Pinen (6–8%), ferner ein zweites Terpen, in der Hauptmenge Disulfide, $C_7H_{14}S_2$ (45%), und $C_{11}H_{20}S_2$ (20%) neben geringen Mengen von $C_8H_{16}S_2$ und $C_{10}H_{18}S_2$, dann 20% einer Substanz $(C_{10}H_{16}O)_n$, die bei der Reduktion Cadinen liefert, und Azulen

Verfalschungen. Gummi, Kolophonium, Burgunder Pech, Birkenrinde, Sand, Gips, Alabaster, Mehl, Kalkspatstucke u. s w.

Anwendung. In der Medizin als Antispasmodicum bei hysterischen Anfällen, in der Veterinärmedizin, in der Nahrungsmittelindustrie als Gewurz, ferner zur Herstellung von Kitten.

3. Bolaxgummi stammt von Bolax aretioides Milld. (Azorella gummifera Poir.) und B. gummifera Spreng., indischen Umbelliferen, und wurde in der Medizin angewendet.

4. Galbanum stammt von nordpersischen und afghanischen Ferulaarten, besonders von F. galbaniflua Boissier et Bhuse, daneben von F rubricaulis Boiss, F. erubescens Boiss., vielleicht auch F. schair Borsz. Es tritt freiwillig oder infolge von Insektenstichen aus dem Stengel als gelber, nach Sellerie riechender Milchsaft aus, der langsam zu Tranen erstarrt, die gesammelt werden.

Eigenschaften· Galbanum stellt nach dem *D. A. B. 6* lose oder zusammenklebende Korner von braunlicher oder gelber, oft schwach grunlicher Farbe oder eine ziemlich gleichartige braune, leicht erweichende Masse dar. Selbst auf der frischen Bruchflache erscheinen die Galbanumkorner niemals ganz weiß Galbanum riecht und schmeckt wurzig, aber nicht scharf Kocht man 0,5 *g* zerriebenes Galbanum etwa 2–3′ lang mit Salzsaure, so farbt sich der ungelost bleibende Teil blau bis violett; filtriert man die zuweilen rot gefarbte Flussigkeit durch ein angefeuchtetes Filter ab und ubersattigt das klare Filtrat vorsichtig mit Ammoniakflussigkeit, so zeigt die Mischung im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz

Bestandteile. Nach TSCHIRCH etwa 63,5% Harz, etwa 9,5% atherisches Ol, 15–25% Gummi KREMEL fand 74,3% Harz Bei der Verseifung des Harzes entsteht Umbellsaure, bei der Verseifung mit Schwefelsäure Umbelliferon Der braune Harzester ist hier ein Harzather, u zw der Umbelliferonather des Galbaresinotannols Das atherische Ol enthalt d-Pinen, Cadinen, α-, β- und γ-Cadinol, $C_{15}H_{26}O$, sowie Azulen

Verfalschungen Stengelteile und Fruchte Als Ersatz wurde Laretiaharz empfohlen

Anwendung: Pharmazeutisch (jetzt seltener) zu Pflastern, als Excitans, Antikatarrhale, Emmenagogum, ferner zu Kitten.

5. Harz von Radix Sumbul. Die sog Moschuswurzel (Radix Sumbul) stammt von Ferula Sumbul Hook fil., sie wurde als Ersatz des Moschus zu Parfumeriezwecken, dann als Mittel gegen Cholera in Rußland eingefuhrt. Der aus der Wurzel extrahierte Balsam riecht nach Angelica und entwickelt beim Behandeln mit Wasser kraftigen Moschusgeruch. Der Balsam enthalt Umbelliferon. Die als Stimulans und Tonicum gebrauchte Droge wurde in der Pharmacopoea britannica (1867) aufgefuhrt

6. Laretiaharz stammt von Laretia acaulis (Cav) Gull et Hook, einer chilenischen Umbellifere.

Eigenschaften Nach THOMS eine mit Blatt- und Stengelteilen sehr reichlich durchsetzte, halbflussige Masse, welche einen auffallend an Galbanum erinnernden Geruch besitzt

Bestandteile Enthalt wie Galbanum Umbelliferon Im alkohollöslichen Teil konnte ein Terpen (vielleicht Pinen) von THOMS nachgewiesen werden Laretiaharz gibt die Salzsaurereaktion des Galbanums nur schwach, die Ammoniakreaktion uberhaupt nicht.

7. Sagapen ist das Gummiharz einer persischen Ferulaart, vielleicht von F. Szowitziana D. C. Es riecht nach Galbanum und Asa foetida, mehr aber nach letzterem. Es bildet braune Massen

Bestandteile Sagapen enthalt nach TSCHIRCH etwa 56,8% Harz, etwa 5,8% atherisches Ol (mit 9,7% Schwefel) und etwa 23,3% Gummi Die Droge enthalt freies Umbelliferon, liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsaure Umbelliferon und Sagaresinotannol Im atherischen Ol Azulen

Anwendung: Seit den altesten Zeiten (DIOSCURIDES) medizinisch, jetzt sehr wenig als Gewürz und in der Medizin.

8. Umba-Opopanax. Die Stammpflanze ist nicht sicher bekannt, genannt werden von TSCHIRCH Opopanax Chironium Koch, O. hispidum Grisb. sowie

andere südeuropäische Opopanaxarten und die persische O. persicum Boiss. Die Wurzel wird zur Zeit des Austreibens der jungen Stengel angeschnitten; der austretende Saft wird auf Blättern aufgefangen. Auch durch Anschneiden der Stengel soll der Opopanax gewonnen werden.

Eigenschaften Nach DIETERICH im frischen Zustande schmierige, unangenehm und dabei etwas nach Levisticum und Galbanum riechende Massen oder braungelbe, stark bitter und balsamisch schmeckende Stücke.

Bestandteile Nach TSCHIRCH und KNITL 8,3% atherisches Öl (schwefelfrei, enthält Azulen und das krystallisierte Oponal), 33,8% Gummi und 53,7% Harz Letzteres enthält den Ferulasäureester des Oporesinotannols. Daneben freie Ferulasäure, freies Oporesinotannol und Vanillin, ferner Bitterstoff.

Anwendung: Die Droge wurde seit den ältesten Zeiten (DIOSCURIDES) als Heilmittel sehr geschätzt, findet jetzt kaum noch Anwendung, ist auch fast aus dem Handel verschwunden und wird durch das Burseraceen-Opopanax ersetzt. Ätherisches Opopanaxöl stammt von diesem Bursa-Opopanax.

B. Resenretine.

I. Burseraceenharze.

a) Gummiharze.

1. Bdellium stammt wahrscheinlich von der afrikanischen Commiphora africana Engl. oder anderen Commiphoraarten.

Eigenschaften. Rötliche, ovale oder runde, 2 *cm* starke, außen fettglänzende, in der Wärme weiche Stücke, welche sich von der Myrrhe, zu deren Verfälschung sie vorzugsweise dienen, namentlich dadurch unterscheiden, daß ein mit Myrrhentinktur getränkter und getrockneter Streifen durch Salpetersäure blaurot gefärbt wird Bdelliumtinktur zeigt diese Reaktion nicht Afrikanisches Bdellium enthält etwa 70% Harz und etwa 29% Gummi HOLMES unterscheidet 5 Sorten, nämlich 1. parfumiertes Bdellium, Habaghaidi der Somali, südlich vom Kap Gardafui, ähnlich der Somali-Myrrhe, 2 afrikanisches Bdellium aus dem Somalilande, 3. opakes Bdellium, sehr bitter, schwach nach Cedernholz riechend, 4. Hotai, nicht bitter, 5 durchsichtiges Bdellium, schwach bitter, sehr scharf, ohne Aroma.

Anwendung. Das Bdellium dient, wie erwähnt, zur Fälschung von Myrrhe und als Zusatz zu Räucherwerk. Auch in der Medizin wurde es früher verwendet, jetzt ist es obsolet.

Indisches Bdellium (Gugul) stammt von Commiphora Roxburghii (Stocks) Engl (C Mukul Engl.).

2. Bisabol-Myrrhe (Weibliche Myrrhe), wohl von Commiphora erythraea Engler oder nach HOLMES von C. erythraea var. glabrescens Engler stammend, ähnelt der Somali-Myrrhe, riecht aber nach HOLMES anders als diese

HOLMES betrachtete die Bisabol-Myrrhe mit Bursa-Opopanax identisch, welche Frage auch durch die Untersuchungen von TSCHIRCH und BAUR noch nicht geklärt ist Sie ist wenig im Handel zu finden, chemisch kaum untersucht und gibt nicht die Brom- oder Salpetersäurereaktion der Heerabol-Myrrhe (Violettrotfärbung des Rückstandes der Ätherausschüttelung mit Bromdampf oder nitrosen Gasen aus rauchender Salpetersäure) Stellt nach HOLMES die Myrrhe der Bibel dar Wird von den Somali zu Räucherungen und als Zusatz zu Bädern benutzt Chemisch untersucht wurde ferner die Bisabol-Myrrhe von TUCHOLKA (1897)

3. Bursa-Opopanax stammt nach HOLMES von Commiphora Kataf Engl, vielleicht auch anderen Commiphoraarten. (C erythraea Engl, s Bisabol-Myrrhe)

Eigenschaften Das Burseraceen-Opopanax ist wohl die allein noch im Handel vorkommende Sorte Es bildet nach DIETERICH größere, braungelbe Stücke, in die stellenweise hellere Gummikörner eingestreut sind, neben völlig weißen, kleineren Stücken Der Geruch ist eigenartig, etwas an Sumbul, auch an Bisabol-Myrrhe erinnernd. Manche Sorten besitzen einen sehr angenehmen Duft, was darauf schließen läßt, daß das Burseraceen-Opopanax vielleicht die „Myrrhe" der Bibel ist

Bestandteile 6–10% grüngelbes atherisches Öl von angenehmem, balsamischem Geruch, das an der Luft sehr leicht verharzt, etwa 70% Gummi und Pflanzenreste, etwa 4,5% Feuchtigkeit, etwa 19% Harz, außerdem ein Bitterstoff Im Harz Panaresinotannol, α-Panaxresen und β-Panaxresen Im atherischen Öl Bisabolen (Kp_3 114–115°), ferner ein Sesquiterpenalkoholgemisch von typischem Opopanaxgeruch Durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf entsteht aus dem Opopanax ein phytosterinähnlicher Alkohol Chironol, $C_{28}H_{48}O$.

Anwendung: Zu Parfümeriezwecken. Das Opopanaxparfüm hat mit dem Harz nichts zu tun.

4. Myrrhe (Myrrha), stammt von mehreren Arten der Burseraceengattung Commiphora, nach *D A. B 6* besonders von C molmol Engl. (Stammpflanze der Somali-Myrrhe). Als Stammpflanze der arabischen Myrrhe nennt TSCHIRCH

C. abyssinica (Berg) Engler und C. Schimperi Engl Die Myrrhe tritt als gelblichweißer Milchsaft teils spontan, teils infolge von Verletzungen aus, trocknet am Zweige und wird dann von den Zweigen bzw vom Boden gesammelt Als Handelssorten unterscheidet man nach TSCHIRCH: Heerabol-Myrrha (oder männliche Myrrhe) des heutigen Handels, Somali-Myrrha (echte Heerabol), Fadhli- oder arabische Myrrha und Yemen-Myrrha. Über weibliche Myrrha s. Bisabol-Myrrha

Eigenschaften: Die Myrrha bildet nach dem *D A.B 6* Korner oder locherige Klumpen, die gelblich, rotlich oder braun, innen an manchen Stellen weißlich gefarbt und in kleinen Stucken durchscheinend sind Die Bruchflache ist kornig Myrrha riecht wurzig, schmeckt bitter und kratzend und haftet beim Kauen an den Zahnen Sie gibt beim Verreiben mit Wasser eine weißgelbe Emulsion. Schuttelt man 1 *g* zerriebene Myrrha mit 3 *cm*³ Ather, filtriert und laßt zu dem Verdunstungsruckstand des gelben Filtrats Dampfe von rauchender Salpetersaure treten, so farbt er sich rotviolett Ubergießt man einige Kornchen Myrrhe mit 1 Tropfen 80%iger Schwefelsaure und gibt ein Krystallchen Vanillin hinzu, so farbt sich die Saure rot, welche Farbung beim Verdünnen bestehen bleibt. Weitere Prufungsmethoden s. *D. A B 6,* S 433 Zur Herstellung des Pulvers wird Myrrhe wie Ammoniacum behandelt.

Bestandteile Die offizinelle Myrrhe enthalt. Sehr leicht verharzendes, atherisches Ol von wechselnder Zusammensetzung, Gummi nach TSCHIRCH 61%, nach MERSON 34,5–68,8%, alkohollösliches Harz 28–30%, Verunreinigungen 3–4%, Wasser 5%, Bitterstoff und eine Oxydase Im ätherischen Ole wies K LEWINSOHN Eugenol, m-Kresol, Pinen, Dipenten, l-Limonen und ein viertes Terpen, $C_{10}H_{16}$, ferner 2 Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, teilweise auch Cuminaldehyd, in alteren Olen außerdem freie Essigsaure und Palmitinsaure, O. v FRIEDRICHS Ameisensaure, Essigsaure, Saure vom *Schmelzp* 159°, Myrrholsaure vom *Schmelzp* 236°, m-Kresol, Cuminol, Zimtaldehyd und das tricyclische Sesquiterpen Heerabolen, $C_{15}H_{24}$, nach. Aus dem Harz isolierten TSCHIRCH und BERGMANN α- und β-Heerabo-Myrrholol, α- und β-Heerabo-Myrrhol, Heeraboresen, v FRIEDRICHS außerdem noch verschiedene Harzsauren.

Verfalschungen. PARKER fand: Bisabol-Myrrha, mattes Bdellium, afrikanisches und indisches Bdellium, ein wohlriechendes und ein geruchloses Gummiharz, ein mattes geschmackloses und ein bitteres Gummi

Anwendung: In der Medizin und Kosmetik, besonders zu Mundwässern, ferner als Zusatz zu Räuchermitteln, auch in der Lack- und Farbenindustrie

5. Weihrauch (Olibanum, Thus) stammt von verschiedenen Arten der Gattung Boswellia aus dem Somaliland, vorzugsweise wohl von B Carteri Birdwood, B. Bhaw Dajiana Birdwood und B. neglecta St M Moore Zur Gewinnung wird nach ENGLER Ende Februar oder Anfang März ein tiefer Einschnitt in die Rinde gemacht, der in den beiden folgenden Monaten nochmals vertieft wird Der ausfließende Milchsaft erhärtet zu rundlichen Kornern, die dann abgesammelt werden Eine 2. Sorte bildet der abgelaufene, auf der Erde erhartete Saft Im Handel sind 3 Sorten naturell, in granis und pulvis.

Eigenschaften Die beste Sorte, in granis, besteht aus rundlichen oder tranenformigen, sproden, außen bestaubten, im Bruche wachsglanzenden Kornern von blaßgelber Farbe, 1 oder mehrere Zentimeter im Durchmesser, die beim Kauen erweichen, in Wasser erst zerfallen und dann eine trube, schleimige Flussigkeit von schwach bitterem Geschmack geben

Verfalschungen Kolophonium, Dammar, Sandarak, Gallipot, Tannenharze u s w

Bestandteile Nach TSCHIRCH und HALBEY 20% Gummi, 6–8% Bassorin, 72% Harz und atherisches Ol und etwas Bitterstoff Im atherischen Ol, das bis zu 9% der Droge ausmachen kann, entweder im linksdrehenden Ol l-α-Pinen, dann Dipenten, Phellandren und Cadinen, oder im rechtsdrehenden Ol i- und d-α-Pinen, Camphen, Dipenten, p-Cymol Nach H HAENSEL auch Alkohol Olibanol, $C_{26}H_{44}O$, ein anderer Korper ist das von E. FROMME und E AUTIN untersuchte, sicher nicht einheitliche Olibanol, $C_{10}H_{16}O$. Aus dem Reinharz isolierten TSCHIRCH und HALBEY Boswellinsaure, $C_{32}H_{52}O_4$ (etwa 33% der Droge), und in gleicher Menge Olibanoresen, $C_{14}H_{22}O$

Andere Weihraucharten: Boswellia Frereana Birdw liefert das nach Citronen riechende, weihrauchartige Harz „Luban Mati“, identisch mit dem ostafrikanischen Elemi. In Indien wird das gold- bis dunkelbraune, auch grunbraune Harz von B. serrata Stockh zu Kultzwecken benutzt, ebenso das Harz von B glabra Roxb. Weihrauchähnliche Harze geben auch die auf Socotra vorkommenden B ameero Balf. fils, B. elongata Balf. und B socotrana Balf Der Cayenne-Weihrauch (Cayenne Elemi) stammt von Protium guianense (Aubl) March, vielleicht auch von P. heptaphyllum (Aubl.) March. Der sog „wilde Weihrauch“ ist Fichtenharz, welches als Verfälschung des echten benutzt wurde.

Anwendung: Als Räuchermittel, besonders zu Kultzwecken. Außerdem zur Herstellung pharmazeutischer Präparate.

b) Echte Harze.

6. *Baume à cochon* (Baume de sucrier) wird von der Burseracee Hedwigia balsamifera Sw. abgeleitet. Sein Geruch erinnert etwas an Elemi und Benzoe; wird ähnlich wie Copaivabalsam verwendet.

7. *Elemi.* Der Name Elemi ist eine Gruppenbezeichnung für eine Reihe wohlriechender Harze verschiedener Familien, besonders der Burseraceengattungen Canarium, Protium, Bursera, Pachylobus und Boswellia. TSCHIRCH reserviert den Namen „Echtes Elemi" nur für Amyrin enthaltende Harze. Das Elemi des Handels ist besonders das Manila-Elemi.

1 Manila-Elemi stammt von Canarium luzonicum (Blume) A. Gray. (C. commune F. Vill.) Zur Gewinnung verwundet man den Stamm, worauf sich in dem im natürlichen Zustande harzkanalfreien Holze beträchtliche Mengen schizogener, sich lysigen erweiternder Harzkanäle bilden und ein ergiebiger sekundärer Harzfluß erfolgt. Das am Stamm herablaufende und in Gefäßen gesammelte, ölreiche, balsamartige Harz bildet das weiche, das an den Wundrändern und auf der Gleitfläche eingetrocknete Harz das harte Elemi.

Weiches Elemi ist die eigentliche Handels- und Pharmakopoeware. Es bildet weißliche, undurchsichtige, weiche Massen von an Citronen und Dill erinnerndem Geruch, die sich nach TSCHIRCH bis auf geringe Verunreinigungen in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigäther und heißem Alkohol lösen. Mit kaltem Alkohol unter dem Deckglas behandelt, laßt es zahlreiche Krystallnadeln von Amyrin erkennen.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und CREMER. 5–6% α-Manelemisaure, 8–10% amorphe β-Manelemisaure, 20–25% Manamyrin, das sich uber die Benzoate in α und β-Amyrin trennen laßt, daneben 2wertiger Alkohol Brein (Vesterberg), 30–35% Maneleresen, im wasserigen Auszuge des Elemis Bitterstoff und 0,8–1,0 Bryonidin, $C_{21}H_{42}O_3$, Asche 0,03–0,14% und als Träger des Geruches 20–30% atherisches Öl Im atherischen Öl des Manila-Elemis sind nachgewiesen: d-α-Phellandren, Dipenten, Elemicin (1-Allyl-3, 4, 5-trimethoxybenzol), Polyterpene, ein Sesquiterpenalkohol. A. M. CLOVER fand außerdem in Elemiolen verschiedener Beschaffenheit noch d-Limonen, Terpinen, Terpinolen Nach CLOVER geht das Terpinolen beim Aufbewahren in Dipenten und Phellandren uber BACON fand auch Pinen

Hartes Elemi bildet unregelmaßige, gelbliche, meist stark mit Holz und Rindenteilen (15–20%) verunreinigte Klumpen, die nach DIETERICH ungefähr die gleichen Loslichkeitsverhältnisse, nach TSCHIRCH und CREMER eine nur quantitativ verschiedene Zusammensetzung wie das weiche Elemi besitzen

2. Afrikanische Elemis. Genannt werden hier: Ostafrikanisches Elemi (Luban Mati) von Boswellia Frereana Birdw., Nigeria Elemi, Westafrikanische Elemis (von Canarium Schweinfurthii Engl und C. Mansfeldianum Engl abgeleitet), Kamerun-Elemi, Mauritius-Elemi (von Canarium paniculatum [Lam.] Benth abgeleitet), ostafrikanisches Uganda-Elemi (auch von Canarium Schweinfurthii abgeleitet).

3 Amerikanische Elemis: Brasilianisches Elemi (von Protium Icicariba [D C] March abgeleitet), Elemi von Britisch-Guayana (Conimaharz von Protium heptaphyllum [Aubl] March), Elemi von Cayenne (von Protium guianense [Aubl] March = Icica guianense). Meist ist nach TSCHIRCH das brasilianische oder Rio-Elemi, das sog Almessega, ein Gemisch von Harzen, die gewohnlich von Protium heptaphyllum March. var. brasiliense Engl., aber auch von P. heptaphyllum var. venenosum Engl. und P. brasiliense Engl. abgeleitet werden Hierher auch Resina caricari, Yucatan Elemi von Amyris elemifera (L) Royle (?) Zweifelhaft ist auch die Abstammung des mexikanischen oder Veracruz-Elemis. Genannt werden ferner Westindisches Elemi von Dacryodes hexandra Grisb., Gomart-Gummi, und aus Südamerika das Carana-Elemi von Protium Carana (Humbert) March. und der Aracouchinibalsam oder Acouchinibalsam von Protium Aracouchili (Aubl) March

4 Asiatische Elemis: Tacamahac-Elemi von den Philippinen, vielleicht von Canarium villosum Bth. et Hook, Elemi von Canarium zephyrinum March. von den Molukken, Harzbalsam des „Kaju rasamala" (vielleicht von Canarium microcarpum Willd.; Neuguinea, Molukken) mit 80,4% ätherischem Öl, daneben noch Elemis anderer Canariumarten

Anwendung: Hauptsächlich in der Lackfabrikation, als Zusatz zu Spritlacken zur Verringerung der Sprödigkeit, mit Manila-Kopal zusammengeschmolzen zur Herstellung von Öllacken, besonders für lithographische Farben, ferner in der Pharmazie zu Pflastern und Salben, auch zu Filzarbeiten, seltener als Räucherwerk.

8. ***Mekka-Balsam.*** (Gileadbalsam, Opobalsamum), der „Balsam" der Bibel, stammt von Commiphora opobalsamum Engl. (= Balsamodendron gileadense Kth.), einer arabischen, in Syrien und Agypten kultivierten, baumartigen Burseracee. Die beste Sorte wird gewonnen, indem man die Zweige anschneidet oder abbricht, worauf der Balsam ausfließt; die schlechtere, meist in den Handel kommende Sorte wird durch Auskochen der Zweige mit Wasser gewonnen.

Eigenschaften: Ein zuerst dunn-, später dickflussiger, nach Terpentin und zugleich etwas citronenartig riechender, braunlich bis rotlicher Balsam von bitterlichem, etwas brennendem Geschmack, loslich in Äther, Aceton und Essigsaure, trüb loslich in Alkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff Ein frischer Mekka-Balsam zeigte nach K. DIETERICH eine S. Z von 39,84 bzw. 39,96, eine E. Z. von 101,10 bzw. 101,39, eine V Z. von 140,94 bzw. 141,35 Bei altem Balsam ist die S. Z. bzw die V Z. hoher, die E Z niedriger Frischer Balsam sinkt in Wasser zuerst unter, kommt dann an die Oberflache und verbreitet sich hier in Gestalt einer milchigen Haut; alter Balsam sinkt im Wasser unter und kommt nicht mehr an die Oberflache Nach GOUIBOURT bringt Mekka-Balsam auf Papier keinen Fettfleck hervor und erhartet nicht mit gebrannter Magnesia 5 *g* Balsam geben mit 30 *g* 90%igen Alkohols eine milchartige Flussigkeit, die nach 8—10 Tagen unter Abscheidung einer schleimigen Masse durchscheinend wird

Bestandteile. Bei der Destillation des Balsams mit Wasserdampfen erhielten TSCHIRCH und BAUR ein in der Hauptmenge zwischen 153 und 157° ubergehendes Öl, in welchem Ester von verseifbaren Fettsäuren vorhanden waren. Der Harzkorper besteht aus Resenen, Harzsauren und Harzalkoholen.

Verfalschungen: Nach HIRSCHSOHN · Ricinusol, Chios-Terpentin, Canada-Balsam, die man mikroskopisch ermitteln kann, indem namlich der echte Mekka-Balsam wegen des gleichen Brechungsvermogens Kartoffelstarke unter dem Mikroskop nicht erkennen laßt (WIESNER), wogegen diese bei verfalschten Balsamen mehr oder minder gut hervortritt

Anwendung: Der Mekka-Balsam spielt im Altertum wie jetzt noch im Orient eine bedeutende Rolle als universelles Heilmittel. Später diente er zu rituellen Zwecken. Augenblicklich wird im Okzident eine begrenzte Menge wohl als Cosmeticum gebraucht. Neuerdings findet er als arzneiliches Spezial- und Allheilmittel wieder einige Verbreitung

II. Anacardiaceenharze

a) Echte Harze.

1. Chios-Terpentin (Pistacienterpentin, levantinischer oder syrischer Terpentin) stammt von Pistacia terebinthus L, einer Anacardiacee aus Chios und Cypern. Zur Gewinnung werden im August Einschnitte in die Rinde gemacht, worauf der ausfließende Harzsaft koliert, mit Wasser gekocht und durchknetet wird

Bestandteile 83—88% Harz und 9—14% rechtsdrehendes, nach Terpentinol, Macis und Campher riechendes atherisches Öl, großtenteils aus α-Pinen bestehend

In seiner Heimat findet ferner als Kauharz Anwendung das Harz von Pistacia mutica Fisch et Mey (Persien).

2. Mastix stammt von der auf Chios kultivierten, baumartigen Pistacia lentiscus L var. *j* Chia D. C. Die Mastixpistacie enthalt in der Rinde von Stamm und Ästen zahlreiche schizogene Sekretbehälter, aus denen bei der geringsten Verwundung bald zu kugeligen oder walzenrunden oder birnenformigen Harzkorpern erhartender Balsam austritt. Zur Gewinnung wird Mitte Juni die Rinde der Stamme und Äste durch Längs- oder Kreuzschnitte angeritzt und die erhärteten Harzbalsamtropfen vorsichtig abgelost, bzw. das heruntergefallene Harz aufgesammelt Ein Baum kann bis 5 *kg* Mastix liefern Der Export aus Chios betrug 1920 170 000 *kg* Im Handel unterscheidet man Mastix electa (hellgelb, durchscheinend) und gemeinen Mastix (gewohnlich dunkler, mit Staub und Sand besetzt)

Eigenschaften: Mastix besteht nach *D A B 6* aus rundlichen, seltener birnenformigen Kornern von blaßcitronengelber Farbe mit meist bestaubter Oberflache, glasartig glanzendem Bruch und einem Durchmesser bis zu 2 *cm* Die Korner sind leicht zerreiblich und erweichen beim Kauen Mastix riecht und schmeckt wurzig, ist in Äther, ebenso auch in Benzol vollig oder fast vollig, teilweise bis fast vollig in Chloroform, Alkohol, wenig in Petrolather loslich

Verfalschungen: Sandarak, Kolophonium, Fichtenharz u s w. Mastixpulver ist meist mit Kolophonium verfalscht.

Bestandteile Nach TSCHIRCH und REUTTER α- und β-Masticinsaure, $C_{23}H_{36}O_4$, krystallisierte Masticolsaure, $C_{23}H_{36}O_4$, amorphe α- und β-Masticonsaure, $C_{32}H_{48}O_4$, etwa 50% bestehen aus einem Resengemisch, das sich in α- und β-Masticoresen trennen laßt. Ferner 1—2% atherisches Ol mit d-α-Pinen, inaktivem α-Pinen und einem weiteren Terpen, und ein wasserloslicher Bitterstoff

Anwendung: Im Orient in großen Mengen zum Kauen, ferner zur Herstellung einer Leckerei (Mastix Gluco) und eines raki oder mastiki genannten Branntweins. Früher innerlich bei Magenschwäche und Katarrhen, äußerlich bei Rheumatismus, jetzt besonders in der Lackfabrikation, zur Herstellung feiner Kitte für Glas und Edelsteine, zur Bereitung von Klebeflüssigkeiten, zum Anlegen von Blattgold sowie von Verbänden bei Wundbehandlung (Mastisol), zu Raucherpulvern, Zahnkitt u. s. w.

Andere Mastixsorten stammen aus Nordafrika von Pistacia terebinthus var. atlantica Desf. (Verwendung als Kauharz) sowie aus Afghanistan und Beludschistan (Bombay-Mastix, von P. Khinjuk Stocks und P. cabulica Stocks abgeleitet). Sie ähneln dem Chios-Mastix. Der amerikanische Mastix wird in Mexiko durch Anschwelen des Pfefferstraüches (Schinus molle L.-Burseraceen), der auch in Griechenland kultiviert wird, gewonnen; er ist ein Gummiharz mit etwa 40% Gummi, etwa 60% Harz und etwas ätherischem Öl; er schmeckt cubebenartig und entwickelt beim Erhitzen Weihrauchgeruch.

b) Gummiharze.

3. Goma Archipin ist der eingetrocknete Milchsaft von Rhus perniciosa H. B. K., einer in Mexiko heimischen Anacardiacee. Das Gummiharz enthält nach RIO DE LA COZA 34% Gummi und 44% Harz. Es wird unter anderm als Kitt verwendet.

III. Dipterocarpeenharze.

1. Dammarharz ist die Bezeichnung fur eine Reihe von besonders Dipterocarpeen-, daneben auch Coniferen-, Burseraceen- und Guttiferenharzen Die wichtigste Sorte ist das Harz der Dipterocarpee Shorea Wiesneri Stapf, dem TSCHIRCH zur Unterscheidung den Namen Diptodammar gibt. Zu seiner Gewinnung werden laut TSCHIRCH auf Sumatra ziemlich tiefe, ins Holz reichende, oben gewolbte Einschnitte gemacht, in denen sich das Harz in Massen oder Kugeln sammelt. Im Handel sind folgende Sorten: Batavia-Dammar, Padang-, Indragiri- und Sumatra-Dammar, auch Borneo-Dammar.

Eigenschaften Dammar besteht nach dem *D. A. B 6* aus gelblich- oder rotlichweißen, durchsichtigen, tropfsteinartigen, birnen- oder keulenformigen Stucken von verschiedener Große, die leicht und vollstandig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, zum Teil in Ather und Weingeist loslich sind In Chloralhydratlosung quillt es auf, ohne sich zu losen Es liefert beim Verreiben ein weißes, geruchloses Pulver, das bei 90° nicht erweicht Laßt man 1 Tl fein gepulvertes Dammar mit 10 Tl Ammoniakflussigkeit unter Umschutteln eine halbe Stunde lang stehen und ubersattigt das klare oder schwach opalisierende Filtrat mit Essigsaure, so darf keine Trubung entstehen, welche Kolophonium anzeigen wurde

Bestandteile TSCHIRCH und GLIMMANN fanden im malaiischen Dammar Bitterstoff, atherisches Ol, Dammarolsaure, $C_{54}H_{77}O_3(OH)(CO_2H)_2$, ein in Alkohol losliches α-Dammar-resen, $C_{11}H_{17}O$ vom *Schmelzp* 90°, und ein in Alkohol unlosliches β-Dammar-resen vom *Schmelzp.* 206°.

Anwendung In großtem Maßstabe in der Lackfabrikation zur Darstellung von fluchtigen und Ollacken In der mikroskopischen Technik zum Einbetten von Dauerpräparaten. In der Pharmazie zur Herstellung von Pflastern und zum Tranken von Gipsverbanden Gelegentlich auch in der Linoleumfabrikation an Stelle von Kaurikopal

2. Doonaharz stammt von der Dipterocarpee Doona zeylanica Thw., es enthält nach VALENTA neben einer Resinolsäure, $C_{24}H_{39}O_2$, 2 Resene, $C_{21}H_{33}O$ und $C_{31}H_{49}O$.

3. Gurjunbalsam (Gardschanbalsam, garjan oil, inoil, ostindischer Copaivabalsam) stammt von verschiedenen ostindischen und hinterindischen Dipterocarpusarten, besonders D. turbinatus Gärtn. fil., D. laevis Ham, D alatus

Roxb., D. tuberculatus Roxb. Die schizogenen, sich lysigen erweiternden Sekretbehalter liegen im Marke. Deshalb macht man zur Gewinnung des Balsams in den Stamm tiefe, bis in das Mark führende, nach innen geneigte Löcher, worauf der Stamm meist durch Einbringen von glühender Holzkohle in diese Locher od. dgl. erwärmt und am nachsten Tage der Balsam ausgeschopft wird. Nach ROXBURGH liefert ein großer Baum in 1 Jahre 100–180 *l*

Eigenschaften Der Gurjunbalsam ist eine dicke, rotbraune, stark grunlich fluorescierende Flussigkeit von an Copaivabalsam erinnerndem Geruch und bitterem Geschmack. Dichte nach FLÜCKIGER 0,947–0,964 Er ist in 90%igem Alkohol, Essigester, Chloroform, Terpentinol, Benzol vollig, in Äther, Petrolather und Schwefelkohlenstoff nur teilweise loslich. DILTERICH fand S Z 6,5 bis 7,4; E. Z. 10,30–11,21, V. Z. 16,8–18,6 TSCHIRCH und WEIL geben an S Z d 7,93–8,88; S. Z. ind. 11,26–11,63, V. Z. k 12,07–13,27.

Bestandteile: 20–72% stark linksdrehendes ätherisches Ol, in diesem Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, α-Gurjunen und β-Gurjunen und sauerstoffhaltige Korper. Das Harz hat je nach der Stammpflanze verschiedene Zusammensetzung. TSCHIRCH und WEIL fanden so Gurjuresinol, $C_{15}H_{25}OH$ (identisch mit der Copaivasaure des Handels), im Balsam von Dipterocarpus turbinatus Gurjuturboresinol, $C_{20}H_{30}O_2$. Außerdem enthalt der Balsam Gurjoresen, $C_{17}H_{18}O_2$, Gurjolresinolsaure, $C_{16}H_{26}O_4$. andere Harzbestandteile und einen Bitterstoff

Anwendung: Zur Verfalschung von Copaiva- und Peru-Balsam sowie von ätherischen Ölen, sonst zur Lackfabrikation besonders an seiner Gewinnungsstätte. In Ostindien unterscheidet man 2 Arten: 1. Kanyin oil, der eigentliche Gurjunbalsam von Dipterocarpus turbinatus, D. alatus, D. laevis und 2 In oil von D. tuberculatus, D incanus Roxb., D. obtusifolius Teysm, D pilosus Roxb, D. Griffithii Miq. Nur bei der Gewinnung des Kanyin oils wird Feuer angewendet. Die In oils sind dickflüssiger, grau bis grauweiß.

Dem Gurjunbalsam ahnliche Balsame werden auf den Philippinen von Dipterocarpusarten gewonnen Sie werden meist im Heimatlande zum Kalfatern der Boote, als Holzlacke u. s. w. angewendet. Genannt seien hier der Balaobalsam von D. grandiflorus, Malapahobalsam von D. verniciferus Blanco, Mayapisbalsam von D. anisoptera vidaliana. Der feste Langambalsam stammt von den vielleicht identischen D. Hasseltii Bl. oder D trinervis Bl. aus Sumatra (flussiger Langambalsam, eine orangegelbe, schwach fluorescierende Flüssigkeit, stammt von der Burseracee Canarium eupteron Miq)

*4. **Saulharz*** (Salharz) stammt von der in Indien, Java und Sumatra heimischen Shorea robusta Roth, nach WARD von dem indischen Salbaum Shorea robusta Gaitn Zur Gewinnung des Harzes schneidet man aus der Rinde der unteren Baumpartien schmale Streifen heraus, worauf nach einigen Tagen das diese Rinne fullende Harz gesammelt wird. Saulharz ist auch in Indien fast ganz durch den Dammar verdrangt

IV. Weißer Peru-Balsam

Weißer Peru-Balsam wird aus den Früchten des Peru-Balsambaumes durch Auspressen, nach DORAT durch Auskochen gewonnen Er stellt eine helle, terpentinartige Flüssigkeit dar, die allmahlich dick wird und einen Bodensatz abscheidet.

Bestandteile Nach THOMS und BILTZ Myroxocerin, freie Zimtsaure, Krystalle vom *Schmelzp* 270⁰, Myroxol, mit Zimtsaure veresterter Zimt- und Phenylpropylalkohol und ein Kohlenwasserstoff, aber kein Benzylalkohol und Peruviol

Anwendung Wie Peru-Balsam, doch in Europa kaum im Handel Auch aus den Fruchten von Myrospermum frutescens Jacq und von Myroxylon peruiferum L, der den Balsamo peruviano solido der Phamakopoe von Portugal liefert, wird weißer Peru-Balsam gewonnen

*C. **Resinosäureretine.***

I Coniferenharze.

a) Rezente Harze

*1. **Araucariaharze.*** Das helle balsamische Sekret der brasilianischen Araucaria brasiliana (Rich). Lamb, das Resina de pinheiro genannt wird, fließt aus alteren Stämmen bei Verwundung aus.

Bestandteile 6,4% atherisches Ol, 3,1% Weichharz, 1,74% Curiharzsaure, 3,45% Piuruharzsaure, 3,45% Araucarsaure, 50% Gummi, Schleim u s w

Das Sekret der neukaledonischen A. intermedia Viell. liefert nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN ebenfalls Gummiharz Das Harz der peruanischen A. excelsa R. Br. ist nach WIESNER ebenfalls ein Gummiharz mit etwa 75% Gummi und 25% Harz.

2. Canada-Balsam (Canadischer Terpentin) stammt besonders von Abies canadensis (L.) Miller und A. balsamea Mill. (Pinus balsamea L).

Der Balsam wird im Juni und Juli mit Hilfe von Kannen gesammelt, die in eine scharfrandige Lippe ausgezogen sind; letztere wird in diejenigen Stellen der Rinde gestoßen, welche mit Balsam gefüllte Anschwellungen zeigen. Ein Mann erntet pro Tag etwa 2½ *kg* Balsam.

Eigenschaften. Der Canada-Balsam ist in frischem Zustande farblos, klar und dickflussig. D_{15} 0,9984. Er ist löslich in Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, zum großten Teile löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton. Eisessig, Essigäther und Petroläther. Der Geschmack ist bitter, der Geruch aromatisch, terpentinartig. Beim Trocknen an der Luft gibt der Balsam einen durchsichtigen Lack und wird dabei gelb bis braunlich. Auch bei längerem Aufbewahren wird er gelblich bis hellgelb, manchmal mit leicht grunlichem Stich.

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und BRUNING enthalt der Canada-Balsam 23—24% eines infolge der Anwesenheit von l-Pinen linksdrehenden, bei 160—167° übergehenden atherischen Ols, 13% Canadinsaure, $C_{19}H_{34}O_2$, 0,3%, Canadolsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, und zu etwa 50% α- und β-Canadinolsaure, $C_{19}H_{30}O_2$, ferner ein Resen der Zusammensetzung $C_{21}H_{40}O$.

Anwendung: Der Canada-Balsam findet Verwendung in der feinen Lackindustrie, ferner zum Kitten von optischen Linsen, besonders aber als mikroskopisches Einbettungsmittel, u. zw. wegen seiner Durchsichtigkeit, wegen seiner Eigenschaft, beim Trocknen durchsichtig zu bleiben, sowie besonders wegen seines eigentümlichen Lichtbrechungsvermögens, das sich beispielsweise bei der Untersuchung von Stärkekörnern angenehm bemerkbar macht, indem diese im Canada-Balsam deutlich hervortreten, während sie in allen anderen Einbettungsmitteln undeutlich werden oder verschwinden.

Dem Canada-Balsam ahnlich ist der im amerikanischen Handel erscheinende:

3. Oregon-Balsam, der von Pseudotsuga mucronata Ludw. gewonnen wird. Nach FR. RABACK. *D* 0,985—1,01, $[\alpha]_D = -$ 1° 16′ bis + 4° 13′. S. Z. 102—116. Die aus dem Harze isolierte Saure vom *Schmelzp.* 156—157° scheint Abietinsäure oder eine ähnliche Saure zu sein

4. Sandarak (Wachholderharz) ist das aus der Rinde von Callitris quadrivalvis Ventenat, einer nordwestafrikanischen Conifere, infolge von Einschnitten oder auch freiwillig austretende Harz. Die Hauptmenge kommt aus Marokko; diese Ware ist der gewöhnliche, afrikanische oder Mogador-Sandarak, welcher über Marseille bzw Triest in den Handel kommt. Eine ahnliche Sorte kommt aus Alexandrien, eine 3. Sorte ist der australische Sandarak oder Pine gum; er stammt von Callitris Preissii Miq und anderen Callitrisarten Eine 4. Sorte ist der von Callitris sinensis gewonnene chinesische Sandarak Als „deutscher Sandarak" kam fruher das Wurzelharz von Juniperus communis L in den Handel.

Eigenschaften Der Mogador-Sandarak bildet korner-, tropfen- oder stalaktitenartige Stucke von 0,5—3 *cm* Lange Diese sind blaßgelb bis braunlich, durchsichtig, glanzend, außen bestaubt, haufig Einschlusse enthaltend, sprode, von scharfem, muscheligem Bruch, harter als Mastix, beim Kauen nicht wie Mastix erweichend, sondern zerfallend, bei 135° schmelzend, beim Verbrennen einen nicht angenehmen Geruch verbreitend Mogador-Sandarak lost sich in Alkohol wie in Ather, zum Teil auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petrolather, Terpentinol, Toluol und Xylol Die Losung 1 3 in Ather trubt sich bei weiterem Atherzusatz Er ist aschefrei Der Sandarak von C Preissii bildet langere, dickere Korner als der marokkanische Sandarak

Bestandteile TSCHIRCH und M WOLFF fanden im afrikanischen Sandarak amorphe Sandaricinsaure, $C_{22}H_{34}O_3$, amorphe Sandaracinolsaure, $C_{24}H_{36}O_3$, krystallisierte Sandaracopimarsaure, $C_{20}H_{30}O_3$ (identisch mit der von HENRY isolierten i-Pimarsaure), Sandaracoresen, $C_{22}H_{36}O_2$, Bitterstoff, 1,3% atherisches Ol

Anwendung· In der Lack- und Firnisindustrie, zu Glas- und Porzellankitten, fur Räucherwaren, als Radierpulver und in der Pharmazie zur Herstellung von Pflastern.

5. Terpentine sind die wichtigsten Vertreter der Coniferenharze. Sie werden meist als Produkte des sekundaren Harzflusses von zahlreichen Arten der Gattungen Abies, Pinus, Picea u. a nach je nach der Gegend verschiedenen Methoden gewonnen Die Hauptlieferanten sind Nordamerika und Frankreich Zur Gewinnung

wurde nach älteren Verfahren die Rinde an mehreren Stellen abgehoben und unterhalb dieser Stellen Höhlungen in den Stamm geschlagen, in denen sich das ausfließende Harz sammelte (box-System). Neuerdings kommt man von diesem Verfahren, das bei längerer Ausnutzung eines Baumes minderwertigen Balsam liefert, ab. Die neueren Verfahren beruhen darauf, daß man die Rinde an den betreffenden Stellen, wo die Verwundung angelegt werden soll, bis auf eine dünne Schicht entfernt und später dort einen tangentialen Span längs herausschneidet; darunter wird dann ein irdenes Gefäß zum Aufnehmen des ausfließenden Harzbalsams angebracht, das zum besseren Ablauf mittels eines Blechstreifens mit der Wunde verbunden wird (cup-and-gutter-System).

Während die von einem Baume nach dem box-System erhaltene Ernte an Terpentin und ebenso die aus diesem Terpentin gewonnene Terpentinölmenge von Jahr zu Jahr sinkt, sind die Ausbeuten bei dem cup-and-gutter-System in späteren Jahren größer, auch kann bei diesem der Baum länger ausgebeutet werden.

Einteilung: Man teilt die Terpentine in „gemeine" und „feine" Terpentine ein. Zu letzteren gehören der venetianische und der Straßburger Terpentin, der karpathische Balsam von Pinus cembra und der Canada-Balsam. Feine Terpentine sind blaßgelb bis gelb, manchmal mit grünlichem Stich, meist klar und zeigen niemals die für die gemeinen Terpentine charakteristischen Krystallausscheidungen

1. Straßburger Terpentin stammt von der Edeltanne, Abies pectinata D C. Er wird im beschränkten Maße im Elsaß wie der Canada-Balsam durch Anstechen der Harzbeulen gewonnen. Chemisch untersucht wurde der Straßburger Terpentin von TSCHIRCH und WEIGEL. Er ist ein physiologisches Sekret

2. Lärchenterpentin (venetianischer Terpentin) wird in Tirol und bei Briançon und Piemont von Larix decidua Mill. gesammelt TSCHIRCH und WEIGEL fanden unter anderen 20% ätherisches Öl.

3. Karpathischer Terpentin wurde in den Karpathen von der Zirbelkiefer (Arve), Pinus cembra L., gesammelt.

Die übrigen Terpentine bezeichnet man als gemeine Terpentine Sie werden meist nach ihrer geographischen Herkunft eingeteilt.

4. Französischer oder Bordeaux-Terpentin stammt von der Seestrandkiefer, Pinus pinaster Solander (P. maritima Poiret), welche im südwestlichen Frankreich, südlich von Bordeaux große Wälder bildet Der rohe Harzbalsam (gemme molle) wird in den Produktionsgebieten selbst in Destillerien auf Terpentinöl und Kolophonium verarbeitet. Chemisch wurde er unter anderen von TSCHIRCH und BRUNING untersucht

5. Portugiesischer Terpentin stammt ebenfalls von der Seestrandkiefer

6. Nordamerikanischer Terpentin stammt vorzugsweise von der Gelb- oder Sumpfkiefer, Pinus palustris Miller (P. australis Mich.), daneben auch von P. strobus L. (Weymouthkiefer), P. resinosa Sol (Rotkiefer), P taeda L. (Weihrauchkiefer), P cubensis Grieseb. u a Er wird besonders in den Harzdistrikten im Südosten von Nordamerika (Georgia, Carolina, Florida, Alabama, Mississippi, Louisiana) gewonnen. Der Harzbalsam kommt kaum in den Handel, er wird an Ort und Stelle auf Kolophonium und Terpentinöl verarbeitet

7. Österreichischer Terpentin stammt von der in Niederösterreich heimischen Schwarzföhre, Pinus Laricio Poiret. Zur Herstellung werden nur alte Bäume herangezogen. Chemisch untersucht wurde das Harz von TSCHIRCH und G SCHMIDT

8 Griechischer Terpentin stammt von der aleppischen Kiefer, Pinus halepensis Mill, er wird in Algier, Griechenland und verschiedenen Gegenden der Türkei gewonnen. DAMBERGIS und COMMINOS fanden 17% Terpentinöl. Chemisch untersucht wurde das Harz außerdem von TSCHIRCH und SCHULZ Außer zu den allgemeinen Zwecken der Terpentinverwendung wird das Harz bei der Herstellung des Resinatweines benutzt.

9. Ungarischer Terpentin soll von der Latschenkiefer, Pinus Mughus Scop, gewonnen worden sein.

10. Deutscher Terpentin (Harzbalsam) sowie das daraus dargestellte deutsche Kolophonium und das deutsche Terpentinöl wird besonders seit dem Kriege im Osten und Norden von Deutschland von der Kiefer, Pinus silvestris L., gewonnen. Die gleiche Art wird auch in Rußland und Finnland geharzt. Chemisch untersucht wurde das Harz unter anderen von TSCHIRCH und B. NIEDERSTADT.

Terpentine werden ferner gewonnen von Pinus religiosa H B. Kth. aus Mexiko (liefert das angenehm nach Citronen riechende Aceite de abeto), von P. longifolia Roxb. im Himalaya. Assam-Terpentin wird von P. Khasiana Griff., birmanisches Terpentin von P. Merkusii Junghuhn, auch von P. Massoniana Sieb. et Zucc. gewonnen. Das japanische Terpentin stammt von P. Thunbergii Parl. und von P. densiflora, zum kleinen Teile auch von P. heterophylla. Chemisch untersucht wurde der japanische Terpentin von TSCHIRCH und BURCKHARDT.

Eigenschaften und Prüfung Terpentin enthält nach *D. A B. 6* 70—85% Harz und 15—30% Terpentinöl. Terpentin ist mehr oder minder dickflüssig, riecht eigenartig und schmeckt bitter. Die immer vorhandenen krystallinischen Ausscheidungen schmelzen im Wasserbade. Geschmolzenes Terpentin ist hellgelb bis gelblichbraun und fast klar, trübt sich aber beim Erkalten wieder Terpentin gibt mit 5 Tl Weingeist eine klare Lösung Zur Prüfung auf Terpentinölgehalt werden 10 *g* Terpentin mit Wasserdampf destilliert, bis 250 *cm*³ übergegangen sind. Das Destillat wird nach Zugabe von 50 *g* Kochsalz 3mal mit je 25 *cm*³ Petroläther ausgeschüttelt, die vereinigten Ausschüttelungen durch ein trockenes Filter filtriert und nach dem Verdampfen des Petroläthers der Rückstand gewogen (mindestens 1,5 *g*).

Bestandteile· Terpentin besteht neben geringen Mengen von Bitterstoff aus dem Harz und dem Terpentinöl, dessen Menge 10—35%, gewöhnlich 15—30% beträgt. Das Harz besteht zum größten Teil aus einbasischen Harzsäuren neben geringen Mengen von Resenen

Das ätherische Öl besteht zum größten Teil aus Pinen, u zw. je nach der Herkunft aus rechts- oder linksdrehendem l-Pinen kommt besonders in den von Pinus maritima gewonnenen Terpentinen vor Daneben wurden in Terpentinölen gefunden Limonen, Cymol, Terpinen, Terpineol DUPONT fand in einem Bordeaux-Terpentin neben 63% α-Pinen und 26% β-Pinen noch Dipinen, l-Sobrerol, ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, sowie Ester und Alkohole Terpentinöl aus griechischem Terpentin enthält auch l-Borneol

Die Harzsäuren TSCHIRCH und seine Mitarbeiter isolierten aus mehreren untersuchten Terpentinen jeweilig mehrere Harzsäuren Neuere Untersuchungen von DUPONT (1921) u a. stellten fest, daß diese Harzsäuren des Kolophoniums Isomerisierungsprodukte sind, die sich aus den primären, im Harzbalsam vorkommenden Säuren unter dem Einfluß der Temperatur beim Abdestillieren des Terpentinöls, auch unter dem Einfluß von verdünnten Mineralsäuren bilden ASCHAN (1924) entwarf auf Grund der bisherigen Kenntnisse ein System der primären und sekundären Harzsäuren Er unterscheidet

A Natürliche Harzsäuren· 1 Pimarsäuren, 2. Sapinsäuren, von letzteren wieder *a)* Pininsäuren (im ursprünglichen Terpentin) und *b)* Isopininsäuren im schwach erwärmten Terpentin

B Kolophonsäuren (durch Erhitzen von Sapinsäuren entstanden) Hierher 1 Isopimarsäuren (bei etwa 200°) und 2 Abietinsäuren (bei etwa 250°)

C Sylvinsäuren (aus andern Harzsäuren durch chemische Einwirkung entstanden) Hierher 1 eigentliche Sylvinsäuren und 2 Isosylvinsäuren

Von den Pimarsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$, ist eine Dextro-Pimarsäure vom *Schmelzp* 211—212° sowie eine Laevo-Pimarsäure vom *Schmelzp* 148—151° aus dem Galipot isoliert worden Letztere isomerisiert sich zu Pimarabietinsäure vom *Schmelzp* 172—173° Der Dextro-Pimarsäure scheint ein Phenanthrenkern zu grunde zu liegen Unter Abietinsäuren versteht man eine Gruppe von Harzsäuren, die durch Isomerisation der sog Sapinsäuren (KLASON und KÖHLER), primären Harzsäuren, entstanden sind. Sie haben gleichfalls die Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ und stehen in naher Beziehung zu dem Reten $C_{18}H_{28}$, dem 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren, das TSCHIRCH unter den Destillationsprodukten des Harzes von Pinus palustris nachwies und das VESTERBERG aus einer Harzsäure durch Erhitzen mit Schwefel erhielt Mit der Konstitution der Pimarabietinsäuren beschäftigten sich VIRTANEN (1921), ASCHAN (1922) und RUZICKA mit SCHINZ und MEYER (1922)

Anwendung: Die Terpentine werden in der Lackindustrie zum Weichmachen von Spritlacken u. s w, zur Herstellung von Siegellacken, in der Pharmazie, als Bindemittel für Porzellanfarben u. s. w., in der Hauptsache aber zur Herstellung von Kolophonium und Terpentinöl verwendet

Kolophonium (s. auch Harzindustrie) ist ein sekundäres Harzprodukt. Es wird aus verschiedenen Terpentinen durch Abtreiben des ätherischen Öles mit Wasserdämpfen gewonnen; der krystalline Destillationsrückstand wird dann solange geschmolzen, bis er amorph geworden ist. Das Kolophonium des Handels bildet eine glasige, fast farblose bis dunkelbraune Masse.

Bestandteile. In der Hauptmenge Harzsauren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ (s. o.), daneben in Petroläther unlösliche Sauren, nach FAHRION durch Autooxydation der Abietinsaure entstandene Oxysauren, nach ASCHAN Sauren einer besonderen Gruppe, $C_nH_{2n-10}O_4$, die er Kolophensauren nennt und von denen er die Glieder $n = 16, 17, 18, 20$ isoliert hat.

Anwendung: In der Lack- und Seifenindustrie, in Form der Natronseife zum Leimen von Papier, zur Herstellung von Kitten, Fliegenleim, Siegellack u. s. w., besonders zur Darstellung von Harzolen durch trockene Destillation.

Als Sekundär- oder Umwandlungsprodukte der Terpentine konnen auch die unter dem Namen Resina Pini (gemeines Harz, Fichtenharz) gehenden Harze betrachtet werden.

Resina Pini nennt man die Harze verschiedener Pinus- und Piceaarten, welche sich durch allmähliche Erhärtung des aus den Verwundungen der Bäume austretenden Balsams auf der Wundfläche selbst bilden.

Eigenschaften. Mehr oder minder harte, gelblich- bis rotlichbraune Korner oder unregelmäßige Stucke, welche an den Randern durchscheinen und unter dem Mikroskope Krystalle von Abietinsaure zeigen

Bestandteile: Die Fichtenharze enthalten die unter den Terpentinen abgehandelten Substanzen.

Das Scharrharz von Pinus silvestris aus Finnland untersuchten TSCHIRCH und NIEDERSTADT, das Scharrharz von Picea vulgaris aus Siebenburgen TSCHIRCH und KOCH

Handelssorten: Außer den gewöhnlichen Fichtenharzen (Scharrharzen) findet sich im Handel das sog. Wurzelpech, schwefelgelbe Harzplatten, die sich zwischen Rinde und Holz dicker Wurzeln ansammeln, ferner Waldweihrauch, von jungen Fohren und Fichten abtropfende Harzkörnchen, die beim Verbrennen einen angenehmen Geruch erzeugen. Von einer gewissen Bedeutung ist der sog. Galipot oder Barras, das auf der Wundflache von Pinus maritima eingetrocknete Harz. Der Galipot ist das reinere, der Barras das unreinere Harz. Beide enthalten vorzugsweise Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$.

Anwendung: Zu Pflastern, Harzseifen, als Zusatz zu Räuchermitteln, in der Lack- und Firnisindustrie u. s. w.

Überwallungsharze sind von den als Resina pini bezeichneten Produkten verschieden. Sie entstehen auf den Überwallungen verletzter Baume oder Aste der Coniferen.

Bestandteile. Die Uberwallungsharze haben eine ganz andere Zusammensetzung als die Scharrharze. So fand BAMBERGER im Uberwallungsharz von Pinus laricio etwa 1% Ferulasäure, 4% Kaffeesaure, etwas Vanillin, ferner atherunlosliches Harz, das bei der Verseifung Kaffeesäure, Ferulasaure und krystallisiertes Pinoresinol vom *Schmelzp* 122°, $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$, liefert. Die gleichen Säuren enthielt nach BAMBERGER und LANDSIEDI das Uberwallungsharz von Larix europaea, nur waren diese an einen Harzalkohol, vom *Schmelzp* 169°, $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$, gebunden. Im Uberwallungsharz von Picea vulgaris Link fanden BAMBERGER und LANDSIEDL freie p-Cumarsäure, mit p-Cumarsaure und einer Abietinsaure verestertes Pinoresinol und ein Resinotannol

b) Rezentfossile Harze

6. *Agathokopale* sind rezentfossile, seltener rezente Coniferenharze, u. zw. stammt der Kaurikopal von der neuseeländischen Kauriefichte, Dammara australis Salisb, und von der neucaledonischen Kauriefichte, Dammara ovata Moore, der Manila-Kopal von Dammara orientalis Lamb (Agathis Dammara Rich.)

1. Kaurikopal kommt in mehreren Sorten vor. Der Baumkopal fließt aus künstlich angebrachten Wunden der Rinde, der Buschkopal findet sich zwischen den Wurzeln des Baumes oder in den obersten Erdschichten, an Stellen, wo heute noch die Kauriefichte vorkommt. Die wertvollste Sorte ist der rezentfossile Kaurikopal, der an Stellen gegraben wird, wo die Pflanzen ausgestorben sind

Eigenschaften. Die neuseelandische Sorte ist braunlich, mit dicker, kreideartiger Verwitterungskruste versehen, die neucaledonische ist gelblich bis weißlich und besitzt eine braunliche bis schwarzliche, mitunter metallisch schillernde Verwitterungskruste. Der Geschmack ist bei beiden Arten gewurzig. Die Handelssorten sind folgende: Kaurikopal hell, braun, dunkel, Buschkopal, extrafein hell, extrafein braun, 1/1 geschalt, hell aus Sydney, braun 3/4 geschalt, 25% abdestilliert, weiß und rezent, naturell ungewaschen, naturell und fossil-naturell.

Gepulverter Kaurikopal kommt im zusammengepreßten Zustande unter der Bezeichnung „Block-Kowrie“ in den Handel

Bestandteile: Nach TSCHIRCH und NIEDERSTADT (Untersuchung eines neuseeländischen Kaurikopals): 1,5% Kaurinsäure, $C_9H_{15} \cdot CO_2H$, etwa 50% α- und β-Kaurolsäure, $C_{11}H_{19} \cdot CO_2H$, etwa 20% Kaurinolsäure, $C_{16}H_{33} \cdot CO_2H$ und Kauronolsäure, 12,5% ätherisches Öl von an Melissen oder Citronen erinnerndem Geruch, *Kp* 150—160°, in gleicher Menge Kauroresen, außerdem Bitterstoff.

Verwendung: In der Lackindustrie- und Linoleumfabrikation.

2. Manila-Kopal auch „indischer, Philippinen- oder Borneo-Kopal" genannt, wird auf den Philippinen, den Sundainseln und auf den Molukken gewonnen und ist eine mittelharte Sorte. Er bildet unregelmäßige Klumpen, bis mehrere Kilogramm schwere Blöcke von bernsteingelber bis bräunlicher Farbe und matter Oberfläche. Im Innern ist der Manila-Kopal oft milchig trübe, wird aber beim Liegen an der Luft mit der Zeit klar. In 80%iger Chloralhydratlösung ist er löslich.

Bestandteile. Nach TSCHIRCH und KOCH. 1 Weiches Muster. Bitterstoff, krystallisierte Mankopalinsäure, C_7H_{11} CO_2H, amorphe Mankopalensäure, $C_7H_{13} \cdot CO_2H$, 75% amorphe α- und β-Mankopalolsäure, $C_9H_{17} \cdot CO_2H$, 6% ätherisches Öl vom *Kp* 165—170° und 12% Mankopaloresen, $C_{20}H_{32}O$; 2. Hartes Muster. Es fehlten Mankopalin- und Mankopalensäure, sonst die Zusammensetzung wie zuvor.

Verwendung: Zu Sprit- und Öllacken, für Harzkitte sowie zur Herstellung plastischer Massen, so der Abdruckmassen für zahnärztliche Zwecke.

c) Fossile Coniferenharze.

7. Bernstein. Bernstein ist nicht die Bezeichnung für eine bestimmte Harzart, sondern man versteht darunter eine Reihe von Harzen vorweltlicher Abietinen, besonders von Pinus succinifera Conv., die vor hunderttausenden oder mehr Jahren als Produkte des sekundären Harzflusses genau in der gleichen Weise wie die rezenten Coniferenharze entstanden sind und die hinsichtlich ihres geologischen Vorkommens und ihrer geographischen Verbreitung, aber auch in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten differieren. Gewonnen wird der Bernstein vornehmlich in der ostpreußischen Landschaft Samland, u. zw. zum kleineren Teile durch Einsammeln der bei Stürmen an Land gebrachten Stücke. Der größte Teil wird aus der sog. „blauen Erde" bergmännisch im Tagebau durch eine von der preußischen Regierung konzessionierte Gesellschaft gegraben. Unter Bernstein schlechthin versteht man den

1. Succinit. Er bildet durchsichtige oder durchscheinende, bis faustgroße oder noch größere Massen, welche nach O. HELM vorwiegend gelb, aber auch orange- oder hyacinthrot, braun, violett, grün, wasserhell, auch milchig oder kreideweiß gefärbt sind. Vielfach findet sich eine dunkle, fest anhaftende Verwitterungsschicht.

Der Bruch ist muschelig, spröde und fettglänzend, die Härte beträgt nahezu 2—3, das *spez. Gew* 1,05—1,096. Beim Verbrennen riecht der Bernstein angenehm aromatisch. Der Aschengehalt beträgt 0,08—0,12%. Bernstein ist zu etwa 20—25% in Alkohol, zu etwa 20% in Äther, zu etwa 20% in Chloroform, zu etwa 13% in Methylalkohol, zu 4% in Schwefelkohlenstoff, in Spuren in Benzin löslich. Im polarisierten Licht zeigen nur wenige Stücke deutliche Interferenzfarben, diese treten dagegen bei dem durch Erwärmen und Schmelzen kleiner Stücke zu Platten vereinigten Kunstbernstein hervor. Dieser ist auch vom natürlichen Bernstein durch die gedrückte oder verästelte Gestalt der Luftbläschen zu unterscheiden, die beim natürlichen rund oder oval sind. Vom Kopal unterscheidet sich Bernstein leicht durch seine Unlöslichkeit in Cajeputol, in welchem Kopal löslich ist. Erhitzt man in einem Röhrchen ein Stückchen Bernstein, so entweichen schwefelwasserstoffhaltige Dämpfe, welche feuchtes Bleipapier schwärzen, bei Kopal ist dies nicht der Fall. Zur Erkennung einer Verfälschung mit Kolophonium betropft man die fraglichen Stücke mit Äther, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, wobei auf unechtem Bernstein ein matter Fleck bleibt, auf echtem nicht. Geschmolzener Bernstein löst sich völlig in Benzin.

Bestandteile. Nach TSCHIRCH, AWENG, DE JONG und HERMANN (1923). Succoxyabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_4$, Succinoabietinolsäure, $C_{40}H_{60}O_5$, Succinoabietol, $C_{40}H_{60}O_2$, d-Borneolester der Succinosylvinsäure ($C_{24}H_{36}O_2$), Bernsteinsäureester des Succinoresinols, $C_{12}H_{20}O$, und als Hauptbestandteil Succinoresen, $C_{22}H_{36}O_2$. Succinit enthält 0,3—0,4% Schwefel.

2. Gedanit. Weißgelblich, durchsichtig, fluoresciert nicht, leicht zersplitternd, bei 140—180° sich aufblähend.

Hat die gleiche Zusammensetzung wie der Succinit, enthält aber keinen Schwefel. Für die Succoxyabietinsäure des Gedanits ermittelte HERMANN die Formel $C_{19}H_{28}O_4$.

3. Glessit. Ähnlich dem Succinit. Zeigt unter dem Mikroskop zellenartige Gebilde mit körnigem Inhalt.

Enthält viel Schwefel, außerdem an Stelle des Borneols nach TSCHIRCH einen carvolartigen Körper.

4. Stantienit (Schwarzharz), eine dunkle, undurchsichtige, sehr spröde Sorte

5. Beckerit (Braunharz), eine braune, zähe Sorte.

6. Sizilianischer Bernstein (Simetit), dem Ostseebernstein ähnlich, enthält Schwefel, aber nur 0,4% Bernsteinsäure.

7. Rumänischer Bernstein (Rumänit), fast identisch mit Ostseebernstein.

Bernsteinähnliche Harze sind der schweizerische Allingit, der im Wiener Sandstein vorkommende Copalin, der birmanische Birmit, der japanische Bernstein, der Apenninen-Bernstein, der spanische Bernstein, der galizische Bernstein u. s. w. Für die Technik kommt fast ausschließlich der Ostseebernstein in Betracht.

Verwendung und Handelssorten: Der Bernstein wird in der Lack- und Firnisindustrie, zur Herstellung von Gebrauchs- und Schmuckgegenständen, in der Medizin und zu Räucherungen verwendet. Bei der Verwendung zur Lackfabrikation muß der Bernstein erst wie die Kopale ausgeschmolzen, d. h. einer trockenen Destillation unterworfen werden. Das dabei entstehende Bernsteinöl ist schwer verwertbar. Verarbeitet wird der Bernstein auf der Drehbank; poliert wird er mit Tripel und Bimsstein. Trübe Stücke klärt man mitunter durch langsames Erwärmen. Die Produktion betrug früher 400 000 *kg* pro Jahr, ging 1919 auf etwa 78 000 *kg* zurück.

Nach ED. HANAUSEK werden die Bernsteinstücke nach Größe und Schönheit wie folgt sortiert: Sortiments- oder Hauptstücke, Tonnensteine, Knötel (Korallen), Firnissteine oder Graus zu Firnis (fein Korallenbruch, fein blank, gelbblank, seeblank, endrotblank, Erdrasuren, Abklobsel, Schwarzfirnis); Sandsteine zu Räucherwerk, zur Herstellung von Bernsteinsäure, Bernsteinöl und Bernsteincampher; Schluck, Schlichschlauben sind schieferige, helle, große Stücke. Zu Räucherrequisiten sortiert man den Bernstein in Fliesen, Platten, Spitzenstein, Groß-Sprodes, runde Kuchen, kleine Arbeitsknochen, gemischter großer Grundstein u. s. w.

Ambroid ist gepreßter Bernstein, der aus kleinen Bernsteinstücken durch hydraulischen Druck hergestellt wird (*Kunststoffe* 3, 120, 122 [1913]).

Andere fossile Coniferenharze, wie Harlit, Konleinit, Fichtelit, Retinit, Idrialit, Pyrorhetin, Rosthornit, Piauzit, Bombiccit, Rochlederit, Scheererit u. s. w. finden sich in Braunkohlen- und Torflagern, selten in Steinkohlenlagern (Middletonit, Sceretinit). Sie kommen für die Technik oder Medizin nicht in Frage.

II. Caesalpinioideenharze

I. Echte Kopale. Kopal ist der Sammelname für zahlreiche, sehr harte Harze verschiedener botanischer wie geographischer Herkunft, die in ihrem Aussehen dem Bernstein ähneln. Man teilt sie nach verschiedenen Gesichtspunkten ein, z. B. nach ihrer geographischen Provenienz. TSCHIRCH unterscheidet Agathokopale (s. S. 90), rezentfossile, seltener rezente Coniferenharze, und echte Kopale, rezente oder rezentfossile Caesalpinioideenharze. Letztere wieder teilt er in Ostafrikanische Kopale (Trachylobokopale), Westafrikanische Kopale (Copaibakopale) und Hymenaeakopale (südamerikanische Kopale) ein. Im Handel unterscheidet man außerdem weiche und harte Kopale. Die Kopale werden entweder von Wurzeln oder Rinden abgesammelt oder an Orten aus der Erde gegraben, wo früher Kopalbäume standen.

I. Ostafrikanische oder Trachylobokopale. 1. Sansibar-Kopal stammt von Trachylobium mossambicense Klotsch (T. verrucosum [Gärtn.] Oliv.). Der weitaus größte, wohl allein in den Handel kommende Teil ist rezentfossilen Ursprungs. Der rezentfossile Kopal ist immer mit einer Verwitterungskruste bedeckt, die in den Kopalwäschereien durch Waschen oder Schälen entfernt wird.

Eigenschaften. Der ostafrikanische Kopal bildet bis 20 *cm* große, körnerförmige oder meist längliche, etwas abgeplattete Stücke, welche eine gänsehautartig facettierte Oberfläche besitzen, im Innern gelblich bis rot, klar und durchsichtig sind und eine alle anderen Kopale übertreffende, dem Bernstein fast nahekommende Härte besitzen. Eine geringere Härte hat der kugelförmige, vom Baum gesammelte Baumkopal, ebenso wie der „Chakazzi", welcher an Stellen gegraben wird, wo noch

jetzt Kopalbaume vorkommen Der Lindi-Kopal bildet meist große, rötliche Klumpen. Sansibar-Kopal ist in Alkohol erst nach langerer Einwirkung loslich. Aceton bzw Ather lost nach TSCHIRCH 34%, Benzol, Eisessig, Chloroform und Toluol losen 30%, Amylalkohol 40%, Petrolather und Schwefelkohlenstoff 10%, Ather-Alkohol löst 50%, Chloroform-Alkohol 60%, Benzol-Alkohol 86%. Alle Kopale sind in Terpentinöl loslich, wenn sie vorher mehrere Tage auf 200—220° erhitzt oder geschmolzen oder der trockenen Destillation unterzogen werden, wobei Kopalol uberdestilliert, das einerseits wieder als Losungsmittel für weichere Kopale dient Je mehr Ol abdestilliert, desto loslicher wird der Kopal In der Regel werden 10—12% abdestilliert. In 80%iger Chloralhydrat losung ist Sansibar-Kopal unloslich, wodurch er sich von weichen Kopalen, Dammarharz und Kolophonium unterscheidet, die darin ganz oder zum Teil loslich sind

Bestandteile nach TSCHIRCH und STEPHAN Bitterstoff, atherisches Ol und Verluste 9,46%, Asche 0,12%, Verunreinigungen 0,42%, Trachylolsaure, $C_{54}H_{85}O_3\ (OH)\ (CO_2H)_2$, vom *Schmelzp.* 165° (80%), Isotrachylolsaure, $C_{54}H_{85}O_3\ (OH)\ (CO_2H)_2$, vom *Schmelzp.* 105—107° (4%), α-Kopalresen, $C_{41}H_{68}O_4$, vom *Schmelzp* 75—77°, β-Kopalresen, $C_{25}H_{38}O_4$, vom *Schmelzp.* etwa 140°.

2. Mozambique-Kopal, dem Sansibar-Kopal sehr ähnlich, aber nicht so rein, stammt ebenfalls von Trachylobium verrucosum Gärtn., ebenso wie

3. Madagaskar-Kopal.

4. Inhambane-Kopal (Staka, Stakate) soll von Copaifera Gorskiana Benth. (Copaiba conjugata [Bolle]) stammen und wird in Mozambique und Nyassa gewonnen

5. Deutsch-ostafrikanischer Kopal, die bereits erwähnte, bei Lindi gesammelte Sorte, stammt nachweislich ebenfalls von Trachylobium verrucosum.

Vorstehende Kopalarten werden an der Küste von Südafrika zwischen dem 5 und 15 Grad südl. Breite, sowie auf Madagaskar gegraben und gelangen auf ostindischen Schiffen nach Europa. Das ist die Veranlassung zu der Bezeichnung ostindischer oder Bombay-Kopal.

II. Westafrikanische Kopale (Copaibakopale) werden in Westafrika vom 8. Grad nordl. Breite bis zum 14. Grad südl. Breite von Sierra Leone bis Benguela als rezentfossile Harze gegraben Das Vorkommen der Kopale in den jungsten Erdschichten sowie die rollsteinartige Form deuten darauf hin, daß das Harz durch die Flüsse vom Innern des Landes an die Kuste gebracht wurde, was bei dem Sierra-Leone-Kopal sicher festgestellt werden konnte. WIESNER trennt wegen der bestehenden Unterschiede die einzelnen Sorten der westafrikanischen Kopale in 2 Gruppen *a)* die Sierra-Leone-Kopale, *b)* die unter sich ziemlich ubereinstimmenden Kongo-, Angola- und Benguela-Kopale.

6 Sierra-Leone-Kopal stammt wahrscheinlich (DANIELL) von Guibourtia copallifera Benn. (Copaifera Guibourtiana Benth). Der wohl nur im englischen Handel befindliche, junge, von lebenden Baumen abgenommene Sierra-Leone-Kopal bildet kugel- oder tropfenförmige Stücke von 1—3 *cm* Durchmesser. Der rezentfossile Sierra-Leone-Kopal stellt farblose bis gelbliche, durchscheinende, rollsteinartige Stucke dar, die mit einer dünnen Verwitterungskruste bedeckt sind.

7 Accra-Kopal, klare, gelbliche, halbklare oder trübe, unregelmaßige, oft knochenförmige Stücke mit verwitterter Oberfläche und Sprunglinien

8 Benin-Kopal, kleine, kugelige, knollige oder stalaktitische Stücke mit Verwitterungsschicht und glasigem Bruch.

9. Kamerun-Kopal, wahrscheinlich von einer Copaiferaart stammend, große, knollige, hellgelbliche oder hellrotliche, weiß bestaubte Stücke mit klarem oder fast klarem Bruch

10. Gabon-Kopal, rundliche oder etwas platte, 1—8 *cm* große, gelbliche bis blutrote, trube Stücke mit meist glatter Oberflache, welche Sprunglinien aufweist

11. Loango-Kopal, roter und weißer, unregelmäßige Körner bzw flache Stücke mit schwacher Verwitterungsschicht.

12. Kongo-Kopal stammt nach GILG von Copaifera Demeusii Harms, vielleicht auch von Cynometra sessiliflora Harms. Er stellt runde oder ovale, nach TSCHIRCH auch eckige, unregelmäßige, hellgelbliche bis braunrotliche, teils klare, teils trübe oder milchige Stücke von 2—8 *cm* Durchmesser, auch großere

Klumpen dar, die teilweise mit einer dünnen Verwitterungsschicht bedeckt sind. Bruch glasig.

Bestandteile nach TSCHIRCH und ENGEL. 48–50% Kongo-Kopalsäure $C_{18}H_{29} \cdot CO_2H$, 5–6% α-Kongo-Kopaloresen, 3–4% ätherisches Öl (Hauptmenge vom *Kp* 165–168°), etwa 22% Kongo-Kopalolsäure $C_{31}H_{33}O \cdot CO_2H$, 12% β-Kongo-Kopaloresen, 4–5% Verunreinigungen

13. Angola-Kopal, roter und weißer. Roter Angola-Kopal bildet kleine, rötlichgelbe, unregelmäßige, oft muffig riechende, meist rundliche Stücke mit warziger Verwitterungsschicht und glasigem Bruch. Weißer Angola-Kopal bildet kugelige oder knollige, erbsen- bis faustgroße, weißliche bis hellgelbe, durchscheinende, mehr balsamartig riechende Stücke.

14. Benguela-Kopal. Weißer: kleine, platte oder größere, wulstige, hellgelbliche, durchscheinende Stücke; Gelber: hellgelbe bis rötlichgelbe, flache oder knollige Stücke von etwa 20 *cm* Durchmesser; die Stücke sind oft mit einer dünnen Verwitterungsschicht bedeckt.

Bestandteile nach TSCHIRCH und ENGEL etwa 43–45% Bengukopalsäure $C_{18}H_{29}$ CO_2H, 4–5% α-Bengukopaloresen, 3–4% ätherisches Öl (Hauptmenge vom *Kp* 148–155°), etwa 22% Bengukopalsäure, $C_{20}H_{31}O \cdot CO_2H$, β-Bengukopaloresen, 5–6% Verunreinigungen Die Zusammensetzung ist also nahezu die gleiche wie beim Kongo-Kopal.

III. Südamerikanische Kopale (Hymenaeakopale) sind fast ausschließlich rezente Harze, die in Brasilien Provinz Amazonas, Guayana und Venezuela von der Stammrinde oder den Wurzeln abgesammelt werden Neuerdings werden auch rezentfossile Sorten angegeben. Als Stammpflanzen kommen Hymenaeaarten, vornehmlich H. Courbaril L., auch wohl H. stilbocarpa Hayne in Betracht Es sind sehr weiche Kopale.

Eigenschaften: Der von H. Courbaril stammende Kopal bildet knollenförmige, gelbe bis flaschengrüne, mit einer kreidigen Verwitterungskruste bedeckte Stücke von einem Durchmesser bis zu 10 *cm* und fettglänzendem, nur schwach gekrümmtem Bruch, unangenehmem Geruch und bitterem Geschmack. Beim Kauen wird das Harz weich und haftet an den Zähnen

Die Hymenaeakopale werden fast nur in den Produktionsländern verwendet Unter diesem Namen werden auch afrikanische Kopale gehandelt

Anwendung: Die Kopale bilden in der Firnis- und Lackindustrie die wertvollsten Materialien zur Herstellung der besten Produkte und werden dazu in den größten Mengen verwendet Die härtesten Kopale dienen auch zur Herstellung von bernsteinartigen Gegenständen

2. *Copaivabalsam.* Sämtliche echten Copaivabalsame stammen von in erster Linie südamerikanischen Copaiferaarten Es kommen besonders in Frage C. Jacquinii Desfontaines für Venezuela, C Langsdorffii Desfontaines für Brasilien, C. guianensis Desfontaines für das Amazonasgebiet und Cayenne und C coriacea Martius als Stammpflanze des ostbrasilianischen Bahia-Copaivabalsam Diese 4 Arten führt *D.A.B. 6* auch als Stammpflanzen an. Die Handelsbalsame sind meist Mischungen von Balsamen verschiedener Copaiferaarten Man unterscheidet im Handel 1 dickflüssige Balsame, hierher der Maracaibo- oder Venezuela-Balsam (*spez Gew.* nach BECKURTS und BRUCHE 0,973–0,995), Maturin-Balsam (*spez Gew* 0,983 bis 1,150), Angostura-Balsam (*spez Gew* 0,980–1,009), daneben Bahia-Copaivabalsam, Cartagenabalsam, bolivianischer Copaivabalsam und der von C. Guibourtiana stammende Sierra-Leone-Balsam von der Westküste Afrikas, 2 dünnflüssige Balsame, hierher der Para- oder Maranhambalsam aus Brasilien (*spez. Gew.* nach PRAEL 0,916–0,989), daneben Surinam-Copaivabalsam und zentralamerikanischer Balsam. Zur Gewinnung wird in den unteren Teil der mehrere Meter dicken Bäume eine bis fast in die Mitte, jedenfalls bis an das Mark reichende Kammer geschlagen, in die sofort ein mit Blättern umhülltes, rinnenförmiges Rindenstück eingeführt wird, durch welches der Balsam in vorgelegte Blechkannen ausfließt. Eine solche Kammer kann bis 50 *l* Balsam liefern.

Eigenschaften: Copaivabalsam ist nach *D A B 6* eine klare, gelbliche bis gelbbraune, nicht oder nur schwach fluoreszierende, je nach der Herkunft ziemlich bewegliche oder dickliche Flüssigkeit von würzigem Geruch und scharfem, bitterem Geschmack Er gibt mit Chloroform, Essigsäure und absolutem Alkohol klare oder opalisierend getrübte Lösungen, die nur Spuren ungelöster Teile

enthalten durfen. Uber weitere Prufungen s. *D A. B 6*, S. 83 Die sog. Kennzahlen wie Dichte, S Z und V. Z verandern sich erheblich mit dem Alter der Balsame, weil diese besonders bei Luftzutritt mit der Zeit verharzen und dickflüssiger werden.

Verfälschungen. Besonders fette Ole, Paraffin, Kolophonium, Terpentin, Gurjunbalsam, Illurinbalsam, Cativobalsam, Segurabalsam, auch Storax u s w.

Bestandteile Maracaibobalsam nach PRAEL: 54,8–61,43% Harz und 38,57–45,2% ätherisches Ol. Das Harz besteht außer aus Resenen aus Harzsauren, die 25–30% des Balsams ausmachen. Isoliert wurden von TSCHIRCH und KETO Illurinsäure, $C_{20}H_{48}O_3$, dann β-Metacopaivasäure Maturinbalsam nach PRAEL 55% Harz und 45% atherisches Ol Parabalsam nach PRAEL 23,87–59,53% Harz und 40,47–76,13%, nach KOBLER sogar bis 90% atherisches Öl. Im Harz nach TSCHIRCH und KETO Paracopaivasaure, $C_{20}H_{32}O_3$, Homoparacopaivasaure, ferner Resen.

Daneben werden von anderen Bearbeitern andere Harzsäuren als Bestandteile angegeben SIMON und POSSELT zeigten, daß es auch Balsame gibt, die keine an Alkali gehenden sauren Bestandteile, sondern nur Resene enthalten Aus einzelnen Balsamen scheidet sich manchmal beim Aufbewahren eine Harzsäure in langen Krystallnadeln ab.

Das atherische Ol der Handelsbalsame besteht hauptsächlich aus α-Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$, daneben aus l-Cadinen und β-Caryophyllen. Aus den hochsiedenden Anteilen erhielt BRIX ein Blauol

Anwendung: In der Medizin als Antigonorrhoicum, früher auch als Diureticum und Expectorans sowie gegen Katarrhe und als Nieren- und Harnsteinmittel. Technisch sind die dünnflüssigen Balsame wertvoll, u. zw. werden sie angewendet bei der Porzellanmalerei, zur Lack- und Firnisbereitung sowie zur Herstellung von Pauspapier. Im Handel sind jetzt meist die mehr dünnflüssigen Parabalsamsorten, die allerdings haufig durch Kolophoniumzusätze auf die Konstanten des Maracaibobalsams eingestellt werden. Von verwandten Balsamarten seien der Illurin-, der Hardwickia- und der Cativobalsam genannt.

*3. **Cativobalsam*** (Cattevobalsam) stammt vielleicht von der der Copaifera nahestehenden, columbischen Prioria copaifera Griseb.

Enthalt 2% atherisches Ol, 75–80% an Alkali gehende Harzsauren und 13% Resene S. Z 126,5–131,97, E Z 25,27–28,13, V Z. 153,58–157,24 Wird aus Cartagena exportiert, kommt als Verfalschungsmittel des Copaivabalsams in Betracht

4. sog. ***Hardwickiabalsam*** aus Ostindien stammt nach SOLEREDER nicht von einer Hardwickia, der die Harzkanale fehlen, sondern von der mit Copaifera verwandten Caesalpinioidee Kingiodendron pinnatum Harms. Zur Gewinnung des Balsams macht man eine tiefe, bis in das Kernholz reichende Höhlung in den unteren Teil des Stammes.

*5. **Illurinbalsam*** (westafrikanischer Copaivabalsam) wird von Oxystigma Mannii Harms, einer den Copaiferaarten nahestehenden Caesalpinioidee abgeleitet.

Eigenschaften Braune, grun fluorescierende Flussigkeit von aromatischem, nicht an Copaivabalsam erinnerndem Geruch und bitterem, kratzendem Geschmack *Spez Gew* nach DOHNE und ENGELHARDT 0,966–0,990 Klar mischbar mit Chloroform, Benzol, Toluol und wenig Ather Petrolather im Uberschuß gibt Fallung

Bestandteile nach KLINE 37–46,5% atherisches Ol mit l-Cadinen und β-Caryophyllen. Im Harz wiesen TSCHIRCH und KETO Illurinsaure, $C_{20}H_{38}O_3$, die sich aus dem Balsam als Bodensatz manchmal absetzt, daneben nichtidentifizierte Harzbestandteile nach

D. Resinolretine.

Guajacharz ist das Harz des Kernholzes der in Südamerika und Westindien verbreiteten Zygophyllacee Guajacum officinale L., daneben auch von G. sanctum L , gewonnen wird es hauptsachlich auf der St Domingo vorgelagerten Insel Gonaire. Zur Gewinnung macht man tiefe Einschnitte in das Kernholz und sammelt das austretende, zu Kornern erstarrende Harz ab (Resina guajacis in granis), oder man durchbohrt etwa 1 *m* lange Stamm- oder Aststücke der Länge nach und erwärmt die Stücke uber freiem Feuer, worauf sich das Harz in den Bohrlochern sammelt und herausfließt (Resina guajacis in massis). Seltener wird das Harz durch Auskochen des geraspelten Kernholzes gewonnen Auch freiwillig soll das Harz austreten.

Eigenschaften Sprode, glasige, auf der Bruchflache glanzende, dunkelrotbraune bis dunkelgrune, auf der Oberflache meist grunlich bestaubte Stucke, in Splittern durchscheinend, von aromatischem Geruch und scharfem, kratzendem Geschmack *Schmelzp* um 90° Man reinigt das Harz durch Losen in Alkohol, Filtrieren und Verjagen des Alkohols. Es ist leicht loslich in Ather, Alkohol, Chloroform und 80%iger Chloralhydratlosung, schwieriger in Benzol, sehr wenig loslich in Schwefelkohlenstoff

Bestandteile Nach E PAETZOLD· Guajacgelb, Vanillin, Guajacsaure (zusammen 2,25%), 11,25% Guajacharzsaure, 70,5% Guajaconsaure (HADELICH), 1% atherisches Ol als Verunreinigung und resenartiger Korper TSCHIRCH fand außerdem ein Saponin. P RICHTER zerlegte die Guajaconsäure in die krystallisierte β-Guajaconsaure und die amorphe α-Guajaconsaure, den Trager der Guajacreaktion. SCHROETER, LICHTENSTADT und IRINEU stellten ferner fest, daß die bis zu 10% vorkommende Guajacharzsaure gleichfalls ein Gemisch, u zw von Guajacharzsaure, $C_{20}H_{24}O_4$, und Dihydroguajacharzsaure, $C_{20}H_{26}O_4$, darstellt, die beide Phenole, nicht Sauren sind Letztere stellten auch auf Grund von Abbaureaktionen eine Konstitutionsformel für die Guajacharzsaure auf

Verfalschungen· besonders Kolophonium.

Anwendung: Als Reagens zum Nachweis oxydierender Wirkungen (VAN DEENsche Blutprobe), auch zu Firnissen. In der Medizin zur Behandlung der Syphilis, gegen chronische Gicht, Rheumatismus, Hautkrankheiten, u s. w. Die medizinische Wirkung des Guajacholzes wird von SCHÄR und PAETZOLD auf die Saponine zurückgeführt.

E. Aliphatoresine.

1. Agaricusharz. Der Lärchenschwamm (Fungus Laricis) von Fomes officinalis Faull. enthält 30—79%, meist etwa 50% Harz.

In diesem Agaricinsaure, $C_{22}H_{40}O_7$ (nach THOMS und VOGELSANG· α-Hexadecylcitronensaure), daneben nach JAHNS 3—5% eines Alkohols vom *Schmelzp.* 271—272⁰ und 25 30% saures, rotes, bitteres Harz, das SCHMIEDER weiter in 2 Teile zerlegte, ferner noch ein krystallisierter Korper von Saurecharakter. Der Petrolatherauszug des Larchenschwammes liefert 6% eines fluorescierenden Öles, aus dem sich Krystalle von Agaricol ($C_{10}H_{16}O$; *Schmelzp.* 223⁰) absetzen Der Rest liefert meist 2 Sauren, $C_{18}H_{34}O_3$ und $C_{14}H_{24}O_2$ (SCHMIEDER) Aus den Verseifungslaugen wurde ferner isoliert. Cholesterin, Palmitylalkohol, 2 Kohlenwasserstoffe, $C_{22}H_{46}$ und $C_{29}H_{54}$. Nachgewiesen ist auch ein Riechstoff.

Anwendung des Schwammes: Früher als Abführmittel, dann gegen die Nachtschweiße der Phthisiker. Jetzt durch Agaricinsaure ersetzt In Amerika auch als Hopfenersatz

2. Gummilack von Madagaskar (Litin-bistic) wird nach RADAIS auf einer Lauracee-Perseacee durch Gascardia madagascariensis Targ Tozz erzeugt

Eigenschaften Graugelbe, eigroße Massen, die vorwiegend aus Wachs bestehen Nur 57% losen sich in kaltem Alkohol In dem Harz neben Ameisensaure stickstoffhaltige Sauren, die bei der Oxydation Buttersaure und Oxalsaure liefern

3. Schellack und Gummilack (Stocklack) Den Stocklack sah man fruher als ein pflanzliches Exkret an, das infolge des Stiches einer Lacklaus (Coccus lacca oder Tachardia lacca Kerr) aus den Zweigen einer Reihe von Pflanzen austritt Spätere Untersuchungen zeigten, daß der Lack im wesentlichen von der Lacklaus aus dem von der Pflanze gesaugten Fett- und Kohlehydratmaterial aufgebaut wird Nur die Farbstoffe des Stocklacks, die zur Anthrachinongruppe gehoren, sind pflanzlichen Ursprungs, u zw. werden sie nach TSCHIRCH durch einen hefeartigen Symbionten der Lacklaus aufgebaut, dem TSCHIRCH den Namen Laccomyces symbioticus gab Auf Grund der ublichen Definition der Harze als pflanzliche Exkrete gehort demnach der Stocklack nicht in dieses Kapitel, er sei aber hier abgehandelt, da er gewohnheitsgemaß zu den Harzen gerechnet wird

Der Stocklack wird von den Weibchen verschiedener Arten der Gattung Tachardia auf zu verschiedenen Familien gehorenden Wirtspflanzen erzeugt MADHIHASSAN teilte die Gattung Tachardia neuerdings (1923) in 2 Gattungen Lakshadia (echte Lackinsekten) und Tachardia (Pseudolackinsekten)

Lakshadia indica Madhih lebt auf der Leguminose Butea frondosa Roxb, von der der meiste, besonders farbstoffreiche Stocklack, der sog Palas-Stocklack, gesammelt wird, und auf der Rhamnacee Zizyphus jujuba Lmk Lakshadia nagolensis Madhih lebt besonders auf der Sapindacee Schleichera trijuga Willd Der von ihm gesammelte Kusum-Stocklack gilt als beste, harzreichste Sorte Lakshadia sindica Madhih. lebt auf der Mimosee Acacia arabica Willd, von ihm stammt der gelbe Stocklack von Sind Lakshadia communis Madhih lebt auf vielen Wirtspflanzen, so Ficus- und Albizziaarten und liefert den dunkelsten, fast granatfarbigen Lack Genannt seien ferner L chinensis Madhih (Wirtspflanze Cajanus indicus Spreng — Dipterocarpeae), L. mysoscusis Madhih (Wirtspflanze Shorea talura — Dipterocarpeae), L ficii, L albizziae, L conficherata Neben diesen werden von IMMS und CHATTERJEE und MADHIHASSAN noch fast 100 weitere Baume als von Lackinsekten befallen genannt. Der farbstoffreichste Lack wird von Pithelobium Samam, dem Lackbaum Burmas, gesammelt Am farbstoffarmsten ist der von Ficus bengalensis gesammelte Lack

Der von den Weibchen produzierte Lack hüllt diese sowie auch die Zweige ein und bildet auf diesen 3 bis 8 *mm* dicke Krusten Die mit diesen Krusten bedeckten Zweige werden abgebrochen; dieses Produkt heißt Stocklack. Dieser wird zerkleinert und der so erhaltene Körnerlack (Grainlac) mit Wasser gewaschen, wobei die Holzteile fortgeschlämmt, der rote Farbstoff (lac dye) und Zucker und Salz herausgelost werden. Der so gereinigte Körnerlack (seedlac) wird nach der Größe sortiert. Zur weiteren Reinigung bringt man dieses Produkt in bis etwa 10 *m* lange Stoffsäcke von nur 10 *cm* Durchmesser, die erwärmt werden, worauf beim Zusammenwringen des Sackes mittels einer Winde der Lack ausgepreßt wird. Der durch den Stoff austretende Schellack wird abgekratzt und die erhaltenen warmen Harzfladen zuerst über einem Porzellanzylinder zu einem dicken Blatte ausgebreitet. Dieses wird von dem Arbeiter mit Füßen, Händen und Mund gefaßt und zu einem dünnen Blatte ausgebreitet, das nach dem Erkalten in eckige Stücke zerbrochen wird. Diese bilden den Schellack des Handels. Der zurückbleibende Schmelzrückstand wird auf billige Sorten (TN und Granatlack) verarbeitet.

Über die Schellackfabrikation in Britisch-Indien s TSCHIRCH, *Chem Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **32**, 1 – Ferner P MARTELL, Gewinnung, Verwendung des Schellacks, *Ztschr. Dtsch Ol- u. Fettind.* **45**, 23 – H WOLFF, Uber Schellack. *Kunststoffe* **1925**, 158

Man unterscheidet zahlreiche Handelssorten, u. zw nach der Reihenfolge ihres Wertes geordnet: Superfein, Lemon, Orange, Feinorange, Primaorange, Standard I, T. N Orange, Goldorange, Garnetlac, Rubin 3, 2 und 1 Stern Ferner Knopflack (Button), zu dessen Herstellung der geschmolzene Lack auf Metallplatten oder Palmenblatter getropft wird, wobei er zu Knöpfen erstarrt. Der rote wasserlosliche Farbstoff (lac dye) wird meist fortgeworfen.

Gereinigter Schellack wird durch Lösen von Schellack in kochender Sodalösung, luftdichtes Verschließen des Kessels, Erkaltenlassen, Abschöpfen des Wachses Fällen des Schellacks mit Säure, Auswaschen, Erweichen in siedendem Wasser und Drehen in Zöpfe dargestellt. Weißer oder gebleichter Schellack wird ebenso dargestellt, nur unter Einschaltung der Operation des Bleichens mit Chlor.

Bestandteile TSCHIRCH und LUDY (1923) fuhrten einen vollkommenen Abbau des Stocklacks durch. Wasser lost Zucker, Eiweiß sowie den roten Farbstoff, die zu den Anthrachinonfarbstoffen gehorende Laccainsaure, nach DIMROTH und GOLDSCHMIDT $C_{12}H_{14}O_{10}$, heraus Im Alkoholauszug: krystalliner Riechstoff, ein gelber Farbstoff (Erythrolaccin $C_{15}H_6O_2[OH]_4$ H_2O, ebenfalls Anthrachinonderivat), die von TSCHIRCH und FARNER gefundene Aleuritinsaure, $C_{16}H_{32}O_5$, nach HARRIES und NAGEL eine Trioxypalmitinsaure, daneben Monoxy- und vermutlich auch Dioxypalmitinsauren, ferner die 2basische, hydroaromatische Dioxycarbonsaure Schellolsaure, $C_{15}H_{20}O_6$ (HARRIES) Diese Sauren liegen nach HARRIES vermutlich in lactidartiger Bindung, nicht aber verestert vor Aus dem Wachs isolierten TSCHIRCH und LUDY den Wachsalkohol Tachardiacerol, TSCHIRCH und SCHÄFER die damit veresterte Tachardiacerolsaure, GASCARD (1914) außerdem Laccerol, $C_{32}H_{66}O$, und Laccersaure, $C_{32}H_{64}O_2$ Die Zusammensetzung der verschiedenen Stocklacksorten ist etwas von der Herkunft abhangig, vorhanden sind aber immer die beiden Farbstoffe, das Wachs und das Harz Bei langerem Aufbewahren, auch bei Behandlung mit geringen Mengen Saure u s w (HARRIES [192], HARRIES und NAGEL [1922]) verliert der Schellack seine Alkohollöslichkeit, was auf eine kolloide Zustandsanderung zuruckzufuhren ist

Anwendung Der Schellack bildet die Grund- und Hauptmasse aller Mobelpolituren, ferner dient er zur Herstellung vieler Arten von Lacken, darunter besonders Hutlack zum Steifen der Hüte, und feineren Siegellacksorten In wasseriger Boraxlosung gelost, bildet er den Wasserfirnis Des weiteren dient er zur Herstellung von Kitten, Grammophonplatten, als Klebe- und Isoliermaterial, zu Feuerwerkssätzen u. s w

Von anderen Stocklacksorten, die von Cocciden erzeugt werden, seien genannt.

Arizona- oder California-Stocklack Wird von Carteria Larreae Comstock auf Larrea mexicana Moric und Acacia Gregii in Mexiko, Arizona und Sudcalifornien erzeugt.

Javanisches Gala-Gala von einer Tachardia auf Durio, Anona muricata, Nephelium lappaceum gebildet.

Ambalaa. Auf Sumatra von einer Weide, von dem Durio und von Urostigma rubescens gesammelt

Argentinischer Stocklack von Tachardia argentina auf Acacia cavenia Hook. et Arn gebildet.

4. ***Thapsiaharz*** (Resina Thapsiae) stammt von Thapsia Garganica L. einer im Mittelmeergebiete, besonders in Nordafrika vorkommenden Umbellifere Zur Gewinnung wird die zerkleinerte Wurzelrinde mit Alkohol, auch Benzol, extrahiert und das Extrakt eingetrocknet. Zur Herstellung wird auch Th. villosa L mit herangezogen. Bisweilen wird auch Euphorbium beigemengt.

Eigenschaften Das Handelsprodukt stellt ein dunkles trubes Extrakt von unangenehmem Geruch dar, von dem sich nach DIETERICH 19,3–25,7% in Petrolather, 83,5—89,3% in Alkohol losen. Das Harz ruft auf der Hand Ekzeme hervor

Bestandteile: Nach CANZONERI ein blasenziehender krystallisierter Korper, *Schmelzp* 87°, dann 0,2% Euphorbon(?), Isovaleriansaure, Capronsaure, Caprylsaure, Angelicasaure, Thapsiasaure, $C_{16}H_{30}O_4$, ein Terpen vom *Kp* 180°, ein Camphen vom *Kp* 270°, grunliches, aromatisches Ol, schwefelhaltiges Harz, Wachs, Gummi, Fett

Anwendung: In der Medizin als abführendes Mittel.

F. Chromoretine.

Gutti (Gummigutt) stammt von Garciniaarten, nach *D A. B. 6* besonders von Garcinia Hanburyi Hook. fil., einer hinterindischen Clusioidee (Guttiferae). Zur Gewinnung werden spiralförmige Einschnitte in die unteren Teile der Stämme gemacht und der ausfließende Saft in Bambusröhren aufgefangen. Die Röhren läßt man einen Monat lang trocknen, worauf man sie uber Feuer erhitzt, bis der Inhalt hart geworden ist und sich leicht ablösen laßt

Eigenschaften: Gummigutt besteht nach *D. A B. 6* aus 3–7 *cm* dicken, walzenformigen Stucken, seltener aus zusammengeflossenen, unregelmaßigen Klumpen von rotgelber Farbe, die leicht in dunkelcitronengelbe, flachmuschelige, undurchsichtige Splitter zerbrechen Gummigutt ist geruchlos und anfangs geschmacklos, dann schmeckt es süßlich und brennend Beim Verreiben von 1 *g* Gummigutt mit 2 cm^3 Wasser entsteht eine gelbe Emulsion, die sich nach dem Verdunnen mit 15 cm^3 Wasser nach Zusatz von 1 *g* Ammoniakflussigkeit klart und eine feurigrote, dann braune Farbe annimmt Ubersattigt man die Flussigkeit mit Salzsaure, so scheiden sich unter Entfarbung der Flussigkeit gelbe Flocken ab Uber Prufung s *D A B 6*, S 328.

Bestandteile: Harzgehalt wechselnd, angegeben von 70–86% Gummi angegeben 16–24% Im Harz nach TSCHIRCH und LEWINTHAL α-, β- und γ-Garcinolsaure ($C_{23}H_{28}O_6$ bzw $C_{23}H_{32}O_6$ bzw $C_{23}H_{28}O_5$) Von diesen färben sich nur die Losungen der γ-Garcinolsaure mit Alkalien rot

Verfalschungen Starke (besonders Reisstarke), Sand, Rindenpulver der Garcinia Das Pulver ist zuweilen mit Dextrin und Kolophonium verfalscht

Anwendung In der Medizin als Abführmittel, zu Malerfarbe, zu Goldlackfirnis u. s w.

G. Enzymoretine.

Japan-Lack (Rhuslack, Urushi) stammt von der in China, Japan und Indien vorkommenden Anacardiacee Rhus vernicifera D C Zur Gewinnung werden bis in den Bast reichende Einschnitte gemacht, worauf der in sehr geringer Menge austretende Saft aus diesen Einschnitten herausgekratzt wird Eine geringere Sorte wird aus den abgeschnittenen Asten und Zweigen durch Auskochen gewonnen Die keinen Saft mehr gebenden Bäume werden gefallt und der in ihnen noch enthaltene Saft ausgekocht. Ein Baum liefert im Durchschnitt etwa 25–55 *g* Rohlack Der Rohlack (Ki-urushi) wird in geschlossenen Gefaßen aufbewahrt, da er bei Luftzutritt bald erhärtet. Zur Reinigung wird der Lack filtriert

Eigenschaften Der Japan-Lack bildet eine graue bis lohbraune, sirupdicke Flussigkeit von schwachem, sußlichem Geruch, die sich nach REIN zu 60–80% in Alkohol, ebenso in Ather, Schwefelkohlenstoff und Benzol lost An der Luft braunt er sich nach kurzer Zeit und bedeckt sich mit einer braunschwarzen Haut, was auf einen Oxydationsvorgang, bewirkt durch eine Oxydase (Laccase), zuruckzufuhren ist. Der Lack ist stark hautreizend

Bestandteile Den Hauptbestandteil bildet das Urushiol, ein Gemisch 2wertiger Phenole, das nach MAJIMA bei der Reduktion Hydrourushiol (= Pentadecyl-1-dioxy-2,3-benzol) liefert, u zw ist Urushiol ein Gemisch von Verbindungen, die voneinander nur durch die Zahl und die Stellung der in der normalen Kohlenstoffkette vorhandenen Doppelbindungen unterschieden sind In dieser Hinsicht sieht man eine unverkennbare Ahnlichkeit mit den trocknenden Olen, auch die Erhartung des Urushiols ist ein ahnlicher Vorgang wie bei diesen Olen, nur daß die Oxydation hier durch eine Oxydase bewirkt bzw. katalysiert wird Nach TOYAMA kommt dem Urushiol auch die hautreizende Wirkung zu.

Anwendung: Ausschließlich in den Produktionsländern zur Herstellung der bekannten japanischen Lackarbeiten, u. zw. darf beim Lackieren nicht die Temperatur

von 25⁰ überschritten werden, da die Laccase schon bei 30⁰ ihre Wirksamkeit verringert und bei 60—70⁰ völlig verliert. Mit „Japan-Lack" werden übrigens auch Emaillelacke und Asphaltlacke bezeichnet, die selbstverständlich nichts mit dem Urushi gemeinsam haben.

Verwandt sind mit dem Japan-Lackbaum in China, Indochina und Burma Lackbäume, deren Lack als Firnis in Ostasien Anwendung findet. Hierher gehören: Burma-Lack (Thitsi- oder Mailack), stammt von Melanorrhoea usitata Wall. Er wird ähnlich wie der Japan-Lack gewonnen und existiert in 3 Sorten: schwarzer, roter und brauner Burma-Lack. Aus dem teuersten, dem schwarzen Lack, isolierte MAJIMA Thitsiol, das bei der Hydrierung Hydrothitsiol (= n-Heptadecyl-1-dioxy-3, 4-benzol) liefert

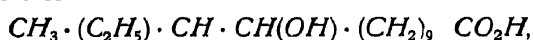
Der Burma-Lack enthält nur wenig Thitsiol, was seine schlechtere Brauchbarkeit als Firnis, d h. sein langsameres Eintrocknen und die Bildung einer nicht so festen Haut wie beim Japan- und Indochina-Lack erklärt

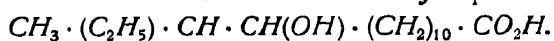
Indochina-Lack stammt wahrscheinlich von Rhus succedanea L. fil. Er enthält ein Enzym (Laccase) und das Phenolgemisch Laccol, das zu Hydrolaccol = n-Heptadecyl-1-dioxy-2, 3-benzol) reduziert wird. Laccol bildet gleichfalls den Hauptbestandteil des Formosa-Lackes von Semeocarpus vernicifera und des Lackes von Rhus ambigua Lav. Auch Laccol und Thitsiol wirken nach TOYAMA hautreizend, wenn auch schwächer als Urushiol.

China-Lack: Stammpflanze nicht sicher bekannt, vielleicht der Japan-Lackbaum. Ist dem Japan-Lack sehr ähnlich, enthält wie dieser Urushiol.

H. Glucoretine.

In diese Gruppe gehören die für die Convolvulaceen charakteristischen Glucosidharze, welche Harzsubstanzen darstellen, die bei der Hydrolyse aliphatische Aglucone und einen oder mehrere Zucker liefern Von derartigen Glucosiden sind bis jetzt genannt. in Tubera Jalapae ätherunlösliches Convolvulin (W. MAYER), in der Orizaba-Wurzel, dem Scammonium und der Tampico-Jalape ätherlösliches Jalapin (W MAYER) und in der Turbithwurzel ebenfalls ätherlösliches α- und β-Turpethin Convolvulin gibt nach TAVERNE bei der Hydrolyse Zucker und Convolvulinolsäure der Formel

$$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_9 \; CO_2H,$$

Jalapin nach SAMELSON und POLECK Glucose und Jalapinolsäure

$$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO_2H.$$

Daneben werden von anderen Untersuchern noch andere Harzbestandteile bzw Spaltprodukte beschrieben Die Untersuchungsergebnisse lassen darauf schließen, daß es sich bei allen Drogen vermutlich um Glucosidgemische handelt. Die in diese Gruppe gehörenden Harze, bzw die ursprünglichen Drogen, wurden besonders früher als drastische Abführmittel angewendet.

*1 **Jalapenharz*** Das Jalapenharz wird nach *D A. B. 6* aus den knollig verdickten, bei starker Wärme getrockneten und gepulverten Nebenwurzeln von Exogonium purga (Wenderoth) Bentham durch Extraktion mit Weingeist, Eindampfen des weingeistigen Extraktes und Waschen des Rückstandes mit Wasser gewonnen Das Harz wird dann unter Umrühren getrocknet Die Pflanze wird in Mexiko, ferner in Jamaica und Südamerika, seit 1854 auch in Ostindien angebaut. Der Harzgehalt der Knollen schwankt von 2,1 % bis 22 %. *D A. B. 6* schreibt einen Harzgehalt von mindestens 10 % vor

Eigenschaften Jalapenharz ist nach *D A B. 6* braun, an den glänzenden Bruchflächen durchscheinend, leicht zerreiblich, in Weingeist leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich Es schmeckt fade, später kratzend und riecht eigenartig

Über Prüfung s *D A B 6*, S 57

Über Bestandteile s auch POWER und ROGERSON, *Journ. Amer chem. Soc* 32, 80 [1910], *Pharm ourn* [4], 29, 7.

Bestandteile und Anwendung. S o. unter Glucoretine.

2. Orizaba-Harz. Die Orizaba-Wurzel oder mexikanische Scammoniumwurzel stammt von Ipomea orizabensis Ledanois Die spindelförmige, holzige Wurzel enthält nach HOLMES 6,4–22,2%, meist 15% Harz, das dem Harz der kleinasiatischen Scammoniumwurzel sehr nahesteht und in Ather fast völlig loslich ist.

Bestandteile. Neben Jalapin ist gefunden Scopoletin, Kaffeesaure und ihr Methylester Uber Bestandteile s auch POWER und ROGERSON, *Pharm. Journ.* **1911**, 828

3. Scammonium stammt von Convolvulus Scammonia L. (Syrien, bei Aleppo und in Kleinasien). Zur Gewinnung wurde früher die riesige Wurzel, die meist 9–10% Harz enthält, teilweise freigelegt, worauf man sie mit Einschnitten versah oder den Wurzelkopf abschnitt und den schnell gerinnenden und erhärtenden Milchsaft auffing. Neuerdings wird das Harz fast nur noch durch Extraktion der trockenen Wurzel mit Alkohol ebenso wie Jalapenharz gewonnen. Im Handel unterscheidet man drei dieser durch Extraktion gewonnenen Sorten. 1. braunes Scammonium, 2. daraus durch Entfärben dargestelltes weißes Scammonium (zum Entfärben wird das Harz in Alkohol gelöst und die braunen Beimengungen durch verdünnte Schwefelsäure gefällt), 3. Scammonium in Tränen bzw. Zöpfen, sehr rein, ebenso aus 1 dargestellt.

Eigenschaften. Durch Extraktion dargestelltes, gutes Scammonium ist hell- bis dunkelbraun, außen matt, im Bruch glanzend, sprode, aromatisch riechend und emulgiert leicht mit Wasser

Von dem durch Einsammeln des ausfließenden, bald erstarrenden Milchsaftes gewonnenen eigentlichen Scammonium unterschied man 2 Handelssorten: Aleppo-Scammonium, leicht grünlichbraune oder graue, undurchsichtige, schwachglänzende Stücke von kratzend bitterem Geschmack und Smyrna-Scammonium, schwere, dunkle Klumpen oder Kuchen, die im Gegensatz zu vorigem mit Wasser keine Emulsion geben. Letztere Sorten waren häufig verfälscht, u zw mit Teilen der Wurzel, Gerstenmehl, Holzasche, Erde, Gummi, Tragant, Wachs, Harz, Bleisulfid, Calciumcarbonat u. s. w.

4. Tampico-Harz. Die Tampico-Wurzel oder Tampico-Jalape von Ipomea simulans Hanbury enthalt in Äther fast vollig losliches Harz, das also vorwiegend Jalapin oder diesem nahestehende Glucoside enthalt

5. Turpethharz. Die Turbithwurzel von Operculina Turpethum (L.) Peter enthält nach ANDOUARD 4–10% Harz mit ätherloslichem α- und β-Turpethin (nach VOTOCEK) neben einem in Ather unloslichen Anteil.

Von Convolvulaceenharzen bzw. Harz enthaltenden Wurzeln werden unter anderm noch medizinisch angewendet die Jalape von Querétano (von Ipomea triflora Velasco mit 16% Harz), die New-Orleans-Jalape (von Ipomea Jalapa Pursh, Mexiko, harzarm), die brasilianische Jalape (von Ipomea operculata Martius, nach PECKOLT etwa 12% Harz); sie enthalten den erwahnten Glucosiden nahestehende Stoffe

J. Lactoretine.

1. Euphorbium ist der an der Luft eingetrocknete Milchsaft von Euphorbia resinifera Berg, einer an den Abhangen des Atlas in Marokko vorkommenden kaktusahnlichen, saftreichen Euphorbiacee. Zwecks Gewinnung werden die Seitenaste angeschnitten, worauf sich der Milchsaft über die Stacheln, Bluten und Fruchte ergießt und bald erhartet Die abgesammelten Harzstucke werden zum Versand in Bastmatten verpackt. Als harzliefernd werden auch andere Euphorbiaarten genannt.

Eigenschaften Euphorbium besteht nach *D. A. B 6* aus unregelmaßigen, leicht zerreiblichen Stucken, die die 2stacheligen Blattpolster, die Blutengabeln und die 3knopfigen Fruchte umhullen und eine dementsprechend geformte Innenseite zeigen Es ist mattgelblich bis gelbbraun, geruchlos oder von schwachem Geruch und schmeckt andauernd brennend scharf Uber Prufung s *D A B 6*, S 276. Euphorbiumpulver ruft heftige Entzundungen der Schleimhaute hervor, besonders reizt es zum Niesen.

Bestandteile. Harz, apfelsaure Salze (etwa 25%), nach TSCHIRCH und PAUL kein Gummi (FLUCKIGER gibt 18,4% Gummi an), sondern 2% einer kohlehydratartigen Substanz, etwa 10% Asche Im Harz etwa 40% Euphorbon, $C_{30}H_{47}OH$ (weiße Krystalle, *Schmelzp* 115–116°), etwa 21% Resene und 0,7% Euphorbinsaure, $C_{24}H_{30}O_6$, kein atherisches Ol, wenig Bitterstoff. Nach FLUCKIGER außerdem etwas Kautschuk. Euphorbon ist geruch- und geschmacklos, es sind also nicht auf dieses die scharfen, reizenden Eigenschaften zu beziehen

Verfälschungen Beobachtet ist ein Zusatz von Maisstärke zu dem Euphorbiumpulver

Anwendung· Früher als drastisches Abführmittel, jetzt als hautreizendes Mittel, als Zusatz zu Vesicantien; neuerdings wird das Harz auch technisch verwendet, so als Zusatz zu Schiffslacken, um das Anwachsen von Algen u. s. w. zu verhindern.

2. ***Lactucarium*** ist der eingetrocknete Milchsaft der namentlich in der Rheinprovinz (Zell a. d. Mosel) angebauten Komposite Lactuca virosa L. (Giftlattich). Zur Gewinnung wird im Anfang der Blütezeit die Inflorescens abgeschnitten. Der ausfließende Milchsaft wird mehrmals täglich abgestrichen und jedesmal ein kleines Stückchen des Stengels abgeschnitten. Das französische Lactucarium stammt von L. altissima Biberstein (in Österreich, England, Rußland und Frankreich kultiviert). Es ist dem deutschen Lactucarium ähnlich. Eine andere Sorte französischen Lactucariums stammt von L. sativa L. und seiner Form L. capitata D. C, unserem Gartensalat Es bildet ein aus dem ausgepreßten Saft durch Eindampfen hergestelltes, braunschwarzes Extrakt, das dem Thridax der Alten entspricht. In Amerika hat man Versuche mit L. canadensis L. angestellt.

Eigenschaften und Prüfung· Das deutsche Lactucarium bildet derbe, gleichförmige, höchstens walnußgroße, gelbbraune, auch leberbraune und rotbraune, im Innern meist hellere, wie Wachs schneidbare Massen von wachsartigem Schnitt und Bruch, sehr bitterem, kratzendem Geschmack und eigenartig narkotischem Geruch Das deutsche Lactucarium ist auf frischem Schnitt hygroskopisch, nicht aber das englische, das nach DIETERICH aus unregelmäßigen, matten, zerreiblichen, dunkelbraunen Körnern besteht Extrahiert man deutsches Lactucarium mit einem Gemenge von 3 Tl Alkohol und 1 Tl Chloroform, so geht vorwiegend das Lactucon in Lösung, und das Extrakt beträgt 55 bis 60 % Verfälschungen mit Brot drücken diese Löslichkeit herab

Bestandteile. Neben 3,8 bis 8,2 % Asche, Mannit, Zucker, Harz, Eiweißstoffen, Kautschuk, Oxalsäure, Salpeter, Malaten und Citraten 0,3 % krystallisierter Bitterstoff Lactucin, $C_{11}H_{14}O_4$, bittere krystallisierte Lactucasäure, begleitet von ebenfalls bitterem Lactopikrin (KRONMAYER) und indifferentem, krystallisiertem Lactucon oder Lactocerin (Formel unsicher), das nach SPERLING der Essigester des Lactucols, nach HESSE ein Gemisch der Essigester der beiden Isomeren α-Lactucerol und β-Lactucerol sein soll

Verfälschungen. Mit Lactucariumlösung imprägnierter Semmelteig, Zusätze von Brotteig

Anwendung Als Diureticum, Sedativum und Hypnoticum früher geschätzt, zeitweilig dem Opium gleichgesetzt und an dessen Stelle verordnet.

Anhang.

1. ***Acajoubalsam*** stammt von den westindischen Elefantenläusen, den Früchten von Anacardium occidentale L, dem in Westindien und Brasilien heimischen Acajoubaume, einer Anacardiacee, aus deren Mesokarp er gewonnen wird. Er ist kein eigentlicher Balsam, sondern ein an der Luft trocknendes, blasenziehendes Öl von scharfem Geschmack und bräunlicher Farbe. In dem Öl wurde krystallisierte Anacardsäure und das sog Cardol, ein neutrales gelbliches Öl, aufgefunden, beide Substanzen sind nicht blasenziehend. Die wirkende Substanz ist unbekannt.

Einen ähnlichen Balsam, der gleichfalls Cardol und Anacardsäure enthält, liefern die den Samen von Anacardium occidentale ähnlichen Früchte der ostindischen Semecarpus Anacardium L fil, die sog ostindischen Elefantenläuse

Mit dem Balsam bestrichene Leinwand u. s w färbt sich beim Betupfen mit Laugen unverwaschbar schwarz.

Anwendung Technisch zum Schwarzfärben von Paraffinkerzen, als Schutzmittel gegen Ameisen, als unverwaschbare Tinte, medizinisch zu Einreibungen gegen Rheumatismus

2. ***Anime***. Mit Anime werden in England eine Reihe von Kopalen, besonders die weichen Hymenaeakopale, so das Courbarilharz von Hymenaea Courbaril, bezeichnet Außerdem kommt unter diesem Namen eine Reihe von Harzen unsicherer Herkunft in den Handel, meist dem Elemi nahestehende Burseraceenharze, die auch als Tacamahacharze (s diese) bezeichnet werden Hauptsächlich werden angegeben: Westindische Anime oder westindisches Tacamahac und ostindische Anime.

Über Anime s. außerdem H KUNZ-KRAUSE, *Pharmaz. Ztg* 72, 1124, 1142 [1927]

3. Hederagummiharz oder Epheuharz, stammt von Hedera helix L. Es wird in Südeuropa gewonnen, indem man das aus den Stämmen austretende Exkret sammelt. Es bildet unregelmäßige, braune oder grünliche, an den Kanten durchscheinende Stücke, die nach PELLETIER 23% Harz, 7% Gummi, 0,3% Äpfelsäure und Verunreinigungen (Holzfaser) enthalten.

Anwendung: In der Medizin als schweißtreibendes und die Menstruation beförderndes Mittel.

4. Ladanum (Labdanum) ist das klebrige Exsudat der Drüsenhaare verschiedener, besonders auf Creta vorkommender Cistusarten, vornehmlich C. creticus L., C. ladaniferus L. und C. cyprius Lam. Früher wurden durch die Cistusbestände zur Gewinnung des Harzes Schafherden getrieben und das am Fell hängenbleibende Harz durch Kämmen entfernt. Später wurde es mit Hilfe von dünnen Lederriemen abgestrichen. In Spanien werden die Zweige mit Wasser ausgekocht und das sich auf der Oberfläche sammelnde Harz abgeschöpft.

Eigenschaften. Dunkelbraune oder schwarze, zähe, zwischen den Fingern erweichende, im frischen Bruch graue, bald nachdunkelnde Stücke von angenehmem, ambraartigem Geruch, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol nach einer Angabe fast vollständig löslich sind. Ein von TSCHIRCH und EMMANUEL untersuchtes Harz von Cistus creticus war ungefähr zur Hälfte in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Bestandteile. Die Angaben über die Bestandteile differieren besonders hinsichtlich der prozentualen Zusammensetzung erheblich. TSCHIRCH und EMMANUEL fanden im Harz von Cistus creticus 12,06% Asche, 2% ätherisches Öl, dabei 0,8% Ladaniol, $C_{17}H_{30}O$ (vielleicht identisch oder verwandt mit Guajol), 3,5% Gummi, 48% ätherlösliches, 17% alkohollösliches Harz, 15% Resen, Bitter- und Farbstoffe. Im ätherischen Öl fand MASSON Acetophenon und ein Keton, $C_9H_{16}O$ (Trimethyl-1,5,5-hexanon-6), daneben Phenole, Ester, Sesquiterpene.

Anwendung: Zu kosmetischen und Räucherzwecken, als Volksheilmittel, früher offizinell.

5. Tacamahac. Unter diesem Namen gehen verschiedene Burseraceen-, auch Guttiferenharze, die teilweise den harten Elemis gleichen und Amyrin enthalten, andere enthalten nur amorphe Bestandteile, das „echte Tacamahac" des Handels auch Gummi. Die Stammpflanzen sind meistens unsicher.

Das zur Elemigruppe gehörende Tacamahac-Elemi von den Philippinen soll von Canarium villosum stammen. Es enthält nach TSCHIRCH und SAAL 30—35% Tacamyrin, α- und β-Isotacelemisäure, Tacelemisäure, Bitterstoff, ätherisches Öl und 30—35% Taceleresen. Westindisches oder columbisches Tacamahac (westindische Anime) wird von der auch als Stammpflanze des Cayenne-Weihrauchs und des Conimaharzes bezeichneten Burseracee Protium heptaphyllum abgeleitet. Als Stammpflanze des ostindischen Tacamahacs wird die Guttifere Calophyllum inophyllum L. (= C. Tacamahaca Willd.), als Stammpflanze des Bourbon- oder Reunion-Tacamahacs (Marienbalsam) Calophyllum Tacamahaca angegeben. Das von TSCHIRCH und SAAL untersuchte „echte Tacamahac" des Handels gehört nicht zur Elemigruppe. Es enthält 3% Gummi, Tacamahin- und Tacamaholsäure, 80% α- und β-Tacoresen, Bitterstoff, 3% ätherisches Öl. Die Stammpflanze dieses, gelbe bis bräunliche, haselnußgroße, durchsichtige, beim Kauen erweichende Stücke darstellenden „echten" Tacamahacs ist unbekannt. Als amyrinhaltig beschreibt TSCHIRCH ferner die Tacamahacsorten von Myrodendron amplexicaule Willd. von Guayana, von Elaphrium tomentosum aus Westindien und Südamerika, von Bursera gummifera aus Guadeloupe, 2 Tacamahacsorten aus Ostafrika u. a. m. Auch das Tacamahac von Calophyllumarten enthält Amyrin.

Literatur: A. TSCHIRCH, Die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl. 1906. — A. TSCHIRCH und Mitarbeiter, Untersuchungen über die Sekrete im *Arch. Pharmaz.* 1891 bis 1915 und in den *Helv. chim. Acta.* — A. TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie III, 2 [1925] und II, 2 [1917]. A. TSCHIRCH in THOMS, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie, Bd. II. A. TSCHIRCH in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. — H. WOLFF in JULIUS VON WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. Bd. I, 4. Aufl. 1927 (in letzteren Werken auch weitere Literatur). — K. DIETERICH, Die Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze. 1900. *I. Unger.*

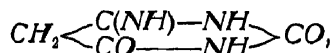
Baradiol (HADRA, Berlin), eine Bariumsulfatspeise, gebrauchsfertige Suppe. *Dohrn.*

Barbitursäure, Malonylharnstoff, bildet trimetrische Prismen, die ihr Krystallwasser im Exsiccator verlieren, wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Die Verbindung zersetzt sich beim Schmelzen und spaltet beim Kochen mit Kalilauge Malonsäure ab. Mit Nitrit liefert sie Violursäure, mit rauchender Salpetersäure Nitrobarbitursäure, mit Brom bei 100° Dibrombarbitursäure, bei der Methylierung Dimethylbarbitursäure.

$$CH_2{<}{CO-NH \atop CO-NH}{>}CO + 2\,H_2O$$

Barbitursäure bildet sich beim Erhitzen von Alloxantin mit *konz.* Schwefelsäure (L. FINK, *A.* **132**, 304 [1864]).

Zur Darstellung versetzt man 160 *g* Malonester mit einer Losung von 23 *g* Natrium in 500 cm^3 absolutem Alkohol, gibt dann eine Lösung von 60 *g* Harnstoff in 300 cm^3 heißem Alkohol hinzu und kocht 7 h. Man versetzt die Mischung mit 800 cm^3 heißem Wasser und 76 cm^3 rauchender Salzsaure und erwarmt bis zur Lösung Beim Erkalten krystallisiert Barbitursaure aus. Ausbeute 50% d. Th. (S. GABRIEL und A. COLMAN, *B* **37**, 3657 [1904]) Oder man stellt durch Einwirkung von Cyanessigather auf Harnstoff Iminobarbitursäure,

$$CH_2<{C(NH)-NH \atop CO-\!\!-\!\!-NH}>CO,$$

dar und erhitzt diese mit der 5fachen Menge verdünnter Salzsaure (MERCK, *D. R. P.* 156 385 M. CONRAD, *A* **340**, 312 [1905], s ferner MERCK, *D. R P.* 171 294)

Barbitursäure eignet sich zur Fällung des Furfurols, weil ihr Kondensationsprodukt mit diesem ganz unlöslich ist (R. JÄGER und E. UNGER, *B.* **35**, 4443 [1902]) Sie dient ferner zum Haltbarmachen von Wasserstoffsuperoxyd (MERCK, *D. R. P.* 216 263) An sich ohne große technische Bedeutung, ist sie wichtig als Muttersubstanz des

$$\text{I}\quad (C_2H_5)_2C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO \qquad \text{II}\quad {C_2H_5 \atop C_6H_5}>C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$$

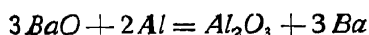
Veronals (I.) und Luminals (II.) (s. auch Diathylbarbitursäure) und ähnlicher Heilmittel (Amytal, Dial, Noctal, Paranoval; s auch Allional, Cibalgen, Codeonal, Didial, Somnifen, Soneryl u. s. w). *G. Cohn.*

Barium, *Ba*, Atom-Gew. 137,4, ist ein silberweißes, glänzendes Metall, härter als Blei, weicher als Zink, sein *spez. Gew.* ist 3,6, die spezifische Warme 0,068 Es schmilzt bei 850° und siedet bei 1150°. Es zersetzt Wasser sehr energisch schon bei gewohnlicher Temperatur. An der Luft läuft es erst grau, dann schwarz an und verbrennt beim Erhitzen mit glanzendem rötlichen Licht Mit Stickstoff erhitzt, bildet es Nitrid, mit Wasserstoff Hydrid (BaH_2), mit Schwefel und Schwefelwasserstoff bei Rotglut Sulfid. Mit Halogenen verbrennt es bei hoherer Temperatur mit blendend weißem Licht, mit Kohle erhitzt, bildet es Carbid.

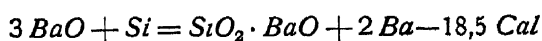
Auf dem von DAVY [1808] zuerst fur die Herstellung von Calcium gezeigten Wege gelang es 1810 BERZELIUS und PONTIN, auch das Barium, u. zw. zunächst als Amalgam, durch Elektrolyse von geschmolzenem Barythydrat in Gegenwart von Quecksilber (als Kathode) und daraus durch Erhitzen metallisches Barium zu erhalten Um seine Herstellung hat sich besonders GÜNTZ [1902 ff] bemüht Er stellte durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Chlorbarium mit einer Quecksilberkathode 3%iges Bariumamalgam her und erwarmte es mit Unterbrechungen allmählich auf etwa 1000°

Da die Bildungswarme des Bariumoxyds sehr hoch, ungefähr gleich der des Aluminiumoxyds, ist und dementsprechend auch die Bildungswärme seiner ubrigen Verbindungen, so ist klar, daß die thermische Gewinnung des Bariums nur mit besonders stark wirkenden Reduktionsmitteln und unter besonderen Bedingungen gelingen kann, so daß, wie bei den anderen Leichtmetallen, die Schmelzflußelektrolyse einfacher erscheint. So erhielten es 1855 auch schon MATTHIESSEN und BUNSEN aus dem Bariumchlorid. Mit dem Bau der elektrischen Gleichstrommaschinen wurden diese Versuche wieder aufgenommen, besonders von BORCHERS, STOCKEM, DANNEEL, ARNDT, GOODWIN u. a., ihre Ergebnisse haben jedoch nicht durchaus befriedigt, vor allem wegen der feinverteilten Abscheidungsform des Metalls.

Man kam daher wieder auf die Reduktionsmethode zurück, wozu besonders GÜNTZ beitrug, der hierzu mit Erfolg Aluminium anwendete (*Compt. rend. Acad. Sciences* **1906**, 339)

$$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ba$$

Dadurch angeregt, schuf C. MATIGNON ein Verfahren (*Compt. rend. Acad. Sciences* **1913**, **1378**), das nach seiner Ansicht fähig wäre, bei genugendem Bedarf den Markt mit sehr billigem Bariummetall zu versehen. Bariumoxyd wird mit pulverisiertem Silicium oder hochprozentigem Ferrosilicium zu Pastillen gepreßt, und diese werden in

einem evakuierten Stahlrohr, das von einem Porzellanrohr umgeben ist, in einem elektrischen Ofen einer leicht regulierbaren Erhitzung bis etwa 1200° unterworfen. Das nach der Gleichung

$$3\,BaO + Si = SiO_2 \cdot BaO + 2\,Ba - 18{,}5\,Cal$$

sich bildende Barium verflüchtigt sich und setzt sich an den kalteren Stellen des Stahlrohres ab, u. zw. in genügender Reinheit, weil die übrigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bei 1200° nicht flüchtig sind. MATIGNON erhielt bei seinem ersten Versuch ohne jede Vorsichtsmaßregel ein 98,5%iges Barium Bei Verwendung des für den obigen Prozeß sich sehr gut eignenden 90%igen Ferrosiliciums kann man mit 1 *kg* Silicium, das in dieser Form etwa 50 Pf. kostet, etwa 10 *kg* Barium herstellen.

Bisher findet das Barium, außer in geringen Mengen als Zusatzmetall zu Blei für Lagermetalle (s. u. Bariumlegierungen) keine technische Verwendung, da es seine Eigenschaft, Wasser zu zersetzen, wodurch es als Trockenmittel dienen kann, und den Lichteffekt bei seiner Verbrennung (Feuerwerkerei) mit dem billigeren Calcium teilt.

Literatur: REGELSBERGER, Chemische Technologie der Leichtmetalle und ihrer Legierungen. Leipzig 1926 *F. Regelsberger*

Bariumlegierungen. Barium kommt als Legierungsbestandteil nur in Form eines mengenmäßig geringen Zusatzes zu Blei in Frage Das Barium ruft im Blei eine kräftige Härtesteigerung hervor. Nach *D. R. P.* 301 380 der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT soll der Gehalt an Barium (zuzüglich anderer Leichtmetalle wie *Sr, Ca, Na*) in der als „Lurgi-Metall" bezeichneten Legierung 10% nicht überschreiten, er dürfte meist erheblich geringer sein. Im Blei liegt das Barium vor als chemische Verbindung Pb_3Ba, die mit Blei bei 4,5% Bariumgehalt ein Eutektikum mit dem *Schmelzp* 282° bildet. Verwendet wird die Legierung vorzugsweise als Lagermetall (s auch Bleilegierungen). Nach *D R P* 375 244 sollen Legierungen von Zink mit Barium durch Warmebehandlung vergutbar sein.

Literatur: P REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen Leipzig 1926 *Ztschr. Metallkunde* **1920**, 336. *E. H. Schulz*

Bariumverbindungen. Sie verdanken ihrem hohen *spez Gew* den Namen, der sich von βαρύς, schwer, ableitet. Dasjenige Mineral, aus welchem der bei weitem größte Teil aller Bariumverbindungen hergestellt wird, ist der Schwerspat Er wurde zum erstenmal im Jahre 1602 von einem Schuster Casciorolus in Bologna erwähnt Dieser beobachtete, daß das Mineral durch Gluhen mit feinpulverisierter Kohle und Firnis die Fahigkeit zu phosphorescieren erlangt (Bologneser Leuchtsteine) Im Jahre 1774 wurde von SCHEELE das Bariumoxyd (Baryterde) entdeckt und kurze Zeit darauf von GAHN als Bestandteil des Schwerspats erkannt

Das Vorkommen von Bariumverbindungen ist im allgemeinen lokaler Natur Das bei weitem häufigste Mineral ist der Schwerspat, Bariumsulfat, das sich in mächtigen Lagern besonders in Deutschland findet Als Hauptlagerstatten kommen das Gebiet von Meggen in Westfalen, dann weiter Harz, Thuringen und Sachsen in Frage. Das Ausland hat nur wenige Fundstätten von Schwerspat So findet es sich in geringeren Mengen in Schottland und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Neben dem Schwerspat hat nur noch der Witherit, Bariumcarbonat, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Bariumverbindungen Bedeutung Eigenartigerweise besitzt Deutschland keine Lagerstatten von Witherit, dagegen wird er in England bei Cumberland in Northumberland in bedeutenden Gruben abgebaut, in geringeren Mengen auch in Tirol und Steiermark gefunden Fast stets sind den Bariumverbindungen natürliche Calcium- und Strontiummineralien beigemengt

Die technisch wichtigsten Verbindungen des Bariums sind das künstlich gefällte Carbonat und das kunstlich gefällte Sulfat; aus ersterem werden alle anderen Salze und Oxyde hergestellt. Alle löslichen Bariumverbindungen sind starke Gifte. Charakteristisch für sie ist die eigenartig grüne Färbung, die sie Flammengasen erteilen.

Quantitative Bestimmung. Barium wird in den meisten Fallen als Bariumsulfat, $BaSO_4$, bestimmt, indem man zu der siedend heißen, schwach mit Salzsaure angesäuerten Losung des Bariumsalzes Schwefelsäure hinzufugt. Die Fallung muß vor dem Filtrieren genugend lange sich selbst uberlassen bleiben, damit ein korniger, filtrierbarer Niederschlag entsteht. Bariumsulfat hat die Neigung, losliche Salze, insbesondere Bariumnitrat, Kaliumsulfat, Magnesiumchlorid u. s. w., mitniederzureißen Diese Erscheinung tritt umsoweniger auf, je verdunnter die Flussigkeit ist Das filtrierte Bariumsulfat wird mit dem Filter getrocknet und im offenen Tiegel bei niedriger Temperatur verascht. Arbeitet man bei dieser Analyse ohne genügenden Luftzutritt, so erhalt man zu niedrige Zahlen, weil ein Teil des Sulfats durch die Kohle des Filters zu Bariumsulfid reduziert wird

In einzelnen Fallen muß das Barium als Kieselfluorbarium, BaF_2 SiF_4 (Trennung von Strontium), bestimmt werden

Alle in Wasser und Sauren unloslichen Bariumverbindungen werden mit Soda und Pottasche im Platintiegel geschmolzen Die Schmelze enthält dann alles Barium als Carbonat, das nach dem Waschen mit Wasser in Saure gelost und in gewohnlicher Weise mit Schwefelsäure ausgefallt wird

1. ***Bariumacetat,*** $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, wird durch Neutralisieren von Bariumcarbonat mit Essigsäure erhalten. Es bildet leichtlosliche Krystalle, die in der Färberei und Kattundruckerei zur Darstellung von Rotbeize benutzt werden. Nach *D R. P* 336 710 (ELEKTROCHEMISCHE WERKE BITTERFELD, H. BOSSHARD und D. STRAUSS) werden Bariumacetat, -formiat u. s w in der Weise hergestellt, daß die entsprechenden *Ca*-Salze mit $BaCO_3$ in oder ohne Gegenwart von CO_2 in der Wärme behandelt werden

2. ***Bariumcarbid,*** BaC_2, s. Carbide.

3. ***Bariumcarbonat,*** $BaCO_3$. Wie oben erwähnt, kommt diese Verbindung unter dem Namen Witherit als Mineral vor Es bildet glänzende, farblose, rhombische Krystalle oder derbe, gelbliche, schwach durchscheinende Massen vom *spez Gew.* 4,301. Das künstliche Carbonat erhält man durch Fallung eines löslichen Bariumsalzes mit Soda oder einem anderen Carbonat als weißen, leicht auswaschbaren Niederschlag (*D* 4,22—4,37) Die technische Herstellung von Bariumcarbonat geht ausschließlich von Schwerspat aus. Dieser wird feinst gemahlen, mit Kohlenpulver vermischt und im Drehofen zu Bariumsulfid, *BaS*, reduziert. Dieses Sulfid wird ausgelaugt, die Losung mit Kohlensäure behandelt, u. zw. entweder mit natürlicher, aus der Erde kommender Saure (RHENANIA-KUNHEIM in Hönningen) oder mit kunstlicher, aus Kalkstein gewonnener Säure (HARKORTsche BERGWERKE in Haspe, CHEMISCHE FABRIK NIEDERRHEIN, Neuss). Das bei diesem Prozesse anfallende Carbonat wird durch Filterpressen getrennt, sorgfaltig ausgewaschen, im allgemeinen durch eine besondere Behandlung mit Bariumhydroxyd oder Oxalsaure (HARKORT, F FALCO, *D R P.* 442 135) vom Schwefel befreit und getrocknet Über andere Vorschläge zur Entschweflung s *D R P* 427 223, *F P* 555 732 der RHENANIA VER CHEM FABR, wonach Alkalihydroxyde oder Carbonate benutzt werden. Der sich bildende Schwefelwasserstoff wird entweder auf Schwefel und weiter auf Schwefelsaure oder auf Schwefelnatrium verarbeitet Kleinere Mengen Bariumcarbonat gewann man noch in der Zuckerindustrie bei der Melasseverwertung, indem das dort anfallende Bariumsaccharat mit Kohlensäure zerlegt wird

Nach einer Reihe von Vorschlagen wird versucht, direkt aus Schwerspat Bariumcarbonat zu erzeugen So will die SOC POUR L'UTILISATION DE L'AIR ET DE SES DÉRIVES (*F P.* 408 357) 100 Tl feinverteiltes Bariumsulfat mit 150—200 Tl Pottasche und 200 Tl Wasser etwa 1h unter 5 *Atm* Druck erhitzen, wobei 97% umgesetzt werden Bei Verwendung von Soda ist ein Überschuß von 50% notig Im *D R P* 416 005 der CHEMISCHEN FABRIK COSWIG-ANHALT, G M B H, und B WASER werden zur Aufschließung des Schwerspats heißgesattigte Losungen von Alkali- oder Ammoniumcarbonat bei Kochhitze verwendet, u zw werden mindestens 2 Arbeitsgange benotigt, indem nach jedem Aufschluß das gebildete Carbonat schnellstens mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Offenbar soll der Sulfatrest des Schwerspates als Ammonsulfat nutzbar gemacht werden, aber abgesehen von den NH_3-Verlusten, ist das erhaltene $BaCO_3$ unrein Das *A. P* 1 378 595 will das Ammoniumbicarbonat aus dem Ammoniaksodaprozeß mit $BaCl_2$ in $BaCO_3$ uberfuhren, dieses trennen und die Losung mit *BaS* behandeln, so daß wieder $BaCl_2$ entsteht; ein wegen der Regenerierung des Ammoniumsulfides vollig aussichtsloses Verfahren Das *D R P* 414 796 von P KIRCHEISEN stellt das Carbonat durch Ausfallen einer Bariumsulfidlosung mit Ammoncarbonat her und will aus der erhaltenen Ammonsulfidlosung mit Metalloxyden, z B Zinkoxyd, das Ammoniak regenerieren. Technische Bedeutung kommt allen diesen Vorschlagen nicht zu

Bariumcarbonat schmilzt bei Weißglut. Bei 1450° verliert es alle Kohlensäure und geht in Bariumoxyd über (A. HERZFELD und K. STIEPEL, *Ztrbl. Zuckerind*

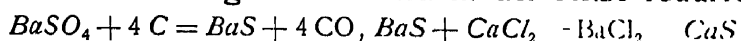
1898, 830; H. E. BOEKE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **50**, 244 [1906]); es ist praktisch unlöslich, da es sich erst in etwa 12000 Tl. Wasser löst.

Das Bariumcarbonat ist das Hauptprodukt zur Herstellung anderer Bariumverbindungen, insbesondere von löslichen Bariumsalzen und von Bariumsuperoxyd. Es wird weiter in bedeutenden Mengen von der keramischen Industrie zur Herstellung von Terrakotten, Porzellan und Marmorersatz verwendet. In kleineren Mengen gebraucht man es in der Glasfabrikation, wo es allerdings zur Herstellung der leichter schmelzbaren, lichtbrechenden Barytgläser heute meist durch andere Bariumverbindungen ersetzt wird. Kleinere Anwendungsgebiete sind die Wasserreinigung (R. REICHLING, Königshoff-Krefeld, *D. R. P.* 211733; H. REISERT, Köln-Braunsfeld, *D. R. P.* 225281 und 333994), die Verwendung als ungiftiger Bleiweißersatz in Verbindung mit Zinkoxyd (L BAILLARD, *F. P.* 523050 [1920]), als Schutzmittel gegen den Angriff sulfathaltiger Lösungen auf Zementbeton (HARI, *Zement* 8, 210, PLATZMANN, ebenda **8**, 284, 321 [1919]) sowie zur Rattenbekämpfung (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 954).

4 ***Bariumchlorat***, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, stellt man durch Elektrolyse einer 70—80° warmen, gesättigten Bariumchloridlösung unter Verwendung von Platinnetzanoden und Graphitkathoden her (SCHUCKERT, *D R. P* 89844). Es entstehen bei diesem Prozeß primär Bariumhydroxyd und Chlor, die dann weiter aufeinander einwirken. Nach einem neueren *A. P.* 1391858 von E. P. SCHOCH behandelt man eine heiße Lösung von Bariumhydroxyd mit Chlor und erhält ein Gemisch von $Ba(ClO_3)_2$ und $BaCl_2$, aus welchem das erstere durch Krystallisation rein isoliert wird, s auch Chlorate Bariumchlorat bildet wasserhelle, monokline Prismen und besitzt eine Löslichkeit bei 10° von 17,5 auf 100 und bei 100° von 33,9 auf 100 Es ist also in heißem Wasser verhältnismäßig leicht löslich *D* 2,988—3,179 Bei raschem Erhitzen explodiert die Substanz, desgleichen durch Stoß oder Schlag, besonders wenn sie mit brennbaren Körpern gemischt ist.

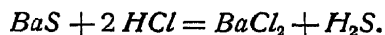
Bariumchlorat dient neben Bariumnitrat in der Feuerwerkerei zur Herstellung grüner Flammensätze. Mit seiner Hilfe wurden eine Zeitlang kopflose Zündhölzer angefertigt (J G CHRISTENSEN *D. R P* 163500, O ROUTALA, *Ztschr angew Chem* **25**, 14 [1912]).

5. ***Bariumchlorid***, Chlorbarium, Barium chloratum, $BaCl_2$ $2H_2O$, ist eine der wichtigsten Bariumverbindungen Früher stellte man Bariumchlorid nach dem Verfahren von DUFLOS in der Weise her, daß man Schwerspat mit Staubkohle und Calciumchloridlösung mischte und in der Hitze reduzierte

$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO,\ BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS$$

Das Mischungsverhältnis war folgendes 250 Tl Schwerspat mit 93—96% $BaSO_4$, 170 Tl Calciumchloridlösung mit 70—72% und 100 Tl Staubkohle Die Schmelzung wurde in einem Flammofen vorgenommen und mit einer reduzierenden Flamme von 900—1000° unter regelmäßigem Umrühren und Durcharbeiten behandelt Nach 4h ist der Prozeß vollendet, und der Gehalt an Bariumchlorid beträgt 50—56% Wesentlich ist der Gehalt an löslichen Schwefelsalzen, da hiervon die Qualität des erhaltenen Bariumchlorids abhängt, er soll 0,5—1% nicht überschreiten Sollte es ausnahmsweise doch der Fall sein, so muß bei den folgenden Ansätzen das Verhältnis von Schwerspat zu Kohle etwas verändert werden, indem die letztere herabgesetzt wird Die Schmelze wird zerkleinert, ausgelaugt und die Laugen auf 24° *Bé* eingedampft und zur Krystallisation gebracht

Heute wird fast die Gesamtmenge an Bariumchlorid, sofern es nicht bei irgend einem chemischen Prozeß als Abfallprodukt zwangsweise anfällt, aus Schwefelbarium oder geringeren Sorten Bariumcarbonat oder Witherit direkt hergestellt Man hat es also für zweckmäßig gefunden, obigen Prozeß zu trennen, indem man das Schwefelbarium gesondert herstellt, da es ja auch für andere Bariumverbindungen benötigt wird Außerdem ist heute die Fabrikation von Salzsäure derartig groß, daß die Industrie kaum in der Lage ist, die anfallenden Mengen zu verarbeiten. Aus diesem Grunde ist auch der Preis für Salzsäure heute geringer als in der Zeit vor dem Kriege. Die Abb. 15 zeigt eine schematische Anlage zur Herstellung von Bariumchlorid aus Bariumcarbonat oder Witherit.

Bei der Herstellung aus Schwefelbarium würde die gleiche Anlage in Frage kommen, nur müßte in vollständig geschlossenen Behältern gearbeitet werden, und es kämen die Anlagen hinzu zur Weiterverarbeitung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs auf Schwefel, Schwefelnatrium oder ähnliche Produkte:

$$BaS + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2S.$$

Die Operation wird in gewöhnlichen Holzbottichen vorgenommen, indem man portionsweise Schwefelbarium und Salzsäure einträgt. Es muß sehr sorgfältig darauf

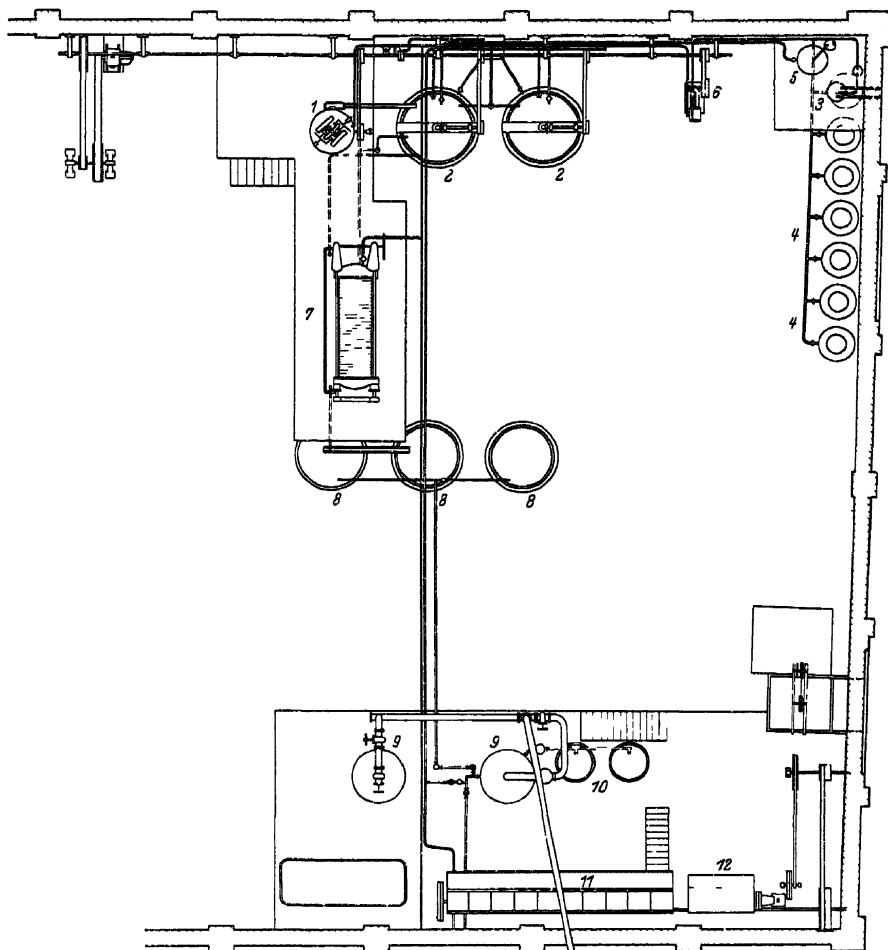



Abb 15 Schematische Anlage zur Herstellung von Bariumchlorid aus gefalltem Bariumcarbonat oder Witherit

1 Mahlanlage fur Rohmaterial, *2* Reaktionsbottiche, *3* Vakuumgefaß zum Entleeren von Saurewagen, *4* Vorratsbehalter fur Salzsaure; Meßgefaß fur Salzsaure, *6* Vakuumpumpe, *7* Filterpresse, *8* Laugenbehalter, *9* Eindampfapparate, *10* Zentrifugen, *11* Trockenapparat, *12* Mahlanlage für Bariumchlorid

geachtet werden, daß keinerlei Schwefelwasserstoff aus den Reaktionsgefaßen austreten kann, da dieser außerordentlich giftig wirkt und schon mehrfach Todesfälle in Fabriken, die dieses Verfahren ausfuhren, verursacht hat. Der zur Verwendung kommende Behälter muß mit Rührwerk und Dampfschlange versehen sein Nach Eintragung der benotigten Mengen Schwefelbarium und Salzsäure wird die Lösung erhitzt, um möglichst allen Schwefelwasserstoff zu entfernen, und dann durch eine Filterpresse klar filtriert. Die Lösung muß ganz schwach alkalisch reagieren, weswegen man vor dem Filtrieren etwas Bariumhydroxyd zusetzt, um alle Schwermetalle zur Ausfällung zu bringen. Die klare Losung wird nun eingedampft, u zw. entweder in Vakuumapparaten, aus welchen man feinkrystallisiertes Salz erhält, oder hier nur bis 30° *Bé* eingedampft und dann in kupferne Pfannen gelassen, um das Salz in größeren Krystallen zu erhalten

Man hat verschiedentlich vorgeschlagen, an Stelle der Salzsäure das in den Ablaugen der Kaliindustrie enthaltene Magnesiumchlorid zur Zersetzung des Bariumcarbonates oder Bariumsulfides heranzuziehen. Jedoch verläuft die Umsetzung nur unter Druck befriedigend, die gebildete Magnesia ist schwer zu filtrieren und als solche nicht zu verwerten

In einer weiteren Reihe von Patenten ist versucht worden, die Bildung von freiem Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung von Bariumsulfid zu verhindern und dieses in Form von Natriumsulfhydrat zu gewinnen Das originellste diesbezügliche Verfahren hat A. JAHL (*E. P.* 223 800 [1924]) angegeben. JAHL behandelt ein Gemisch von Sägemehl und feinpulverisiertem Bariumsulfid mit einer unzureichenden Menge Magnesiumchloridlauge, wobei Bariumsulfhydrat entsteht. Dieses wird mit Wasser ausgelaugt und die heiße Lauge mit einem Überschuß von Natriumchlorid versetzt, wobei sich 75 % des gebildeten Bariumchlorides ausscheiden. Die anfallende Lauge muß durch Zusatz von Soda oder Natriumsulfat von Barium befreit werden. Beim Eindampfen in Vakuumverdampfern scheidet sich Kochsalz ab, das wieder in den Betrieb zurückkehrt, und es hinterbleibt eine Natriumsulfhydratlauge, die geringe Mengen Salz, Natriumsulfid und Natriumthiosulfat enthält und als Enthaarungsmittel in der Gerberei (Polysulfur) Verwendung fand Das Verfahren war eine Zeitlang im Großbetrieb in Benutzung, wurde aber dann aufgegeben wegen der Schwierigkeit, die anfallenden Natriumsulfhydratlaugen abzusetzen. Wichtig ist, das in Lösung befindliche $BaCl_2$ vor dem Eindampfen auszufällen, da sich sonst, besonders beim Eindampfen, Bariumoxysulfid, Bariumthiosulfat u. s. w. bilden.

Übersicht über die wichtigsten patentierten Verfahren zur Herstellung von Bariumchlorid

D. R. P.	19 188	B. LACH	Glühen von $BaSO_4$ mit Kohle bei Gegenwart von gasförmigem HCl
„ „ „	22 364	K. LIEBER	Glühen von $BaSO_4$ mit Kohle, $CaCl_2$ und Fe
„ „ „	243 074	H. KÜHNE	Erhitzen von $BaSO_4$ mit $MgCl_2$ und rasches Abkühlen!
„ „ „	408 511	H. MÜLLER	Erhitzen von $BaSO_4$ mit $MgCl_2$, CaO und Kohle
„ „ „	418 343	GROSSELLI CHEMICAL Co	Verblasen von $BaSO_4$ mit $MgCl_2$ und kohlehaltiger Masse
„ „ „	28 062	B. WACKENRODER	Behandeln von BaS-Lösung mit CO_2 bei Gegenwart von $CaCl_2$
„ „ „	129 063	CHEM. FABRIK INNERSTE THAL	Behandeln von Ba-haltigen Schlacken mit $MgCl_2$
„ „ „ / *F. P.*	416 314 / 588 935	*Verein*	Behandeln von BaS mit $MgCl_2$ bei Gegenwart von wenig Wasser
E. P.	201 528	RHENANIA VER. CHEM. FABR.	Behandeln von BaS-Auslaugerückständen mit $MgCl_2$
D. R. P.	186 738	R. HEINZ	Behandeln von BaS mit $MgCl_2$-Lauge unter Druck
„ „ „	257 277	CHEM. WERKE DR. H. BYK	Behandeln von $BaCO_3$ mit $CaCl_2$- oder $MgCl_2$-Lauge bei 80°
„ „ „	36 388	B. WACKENRODER	Wie vorstehend, aber bei 200°
„ „ „	355 299	CHEM. FABRIK COSWIG-ANHALT	Glühen von $BaCO_3$, wasserfreiem $BaCl_2$ und $MgCl_2$-Lauge auf hohe Temperatur
„ „ „	422 470	*Verein*	Erhitzen von $BaCO_3$ mit festem $MgCl_2$
„ „ „	162 913	*Consortium*	Chlorierung von BaS
„ „ „	417 853	*Griesheim*	Chlorierung eines Gemisches von $BaSO_4$ und Kohle
„ „ „	412 698	E. DE HAEN A. G.	Einwirkung einer Chlorknallgasflamme auf $BaSO_4$
„ „ „	154 498	G. SCHREIBER	Umsetzung von $Ba(SH)_2$ mit Alkalichloriden oder $CaCl_2$
„ „ „	418 097	J. EPHRAIM	Umsetzung von $Ba(SH)_2$-Lösung mit festen Alkalisalzen (Verfahren von JAHN, s. o.)
„ „ „ / *F. P.*	422 728 / 593 629	*Verein*	Behandeln von BaS mit 1 *Mol* HCl und Umsetzung des gebildeten $Ba(SH)_2$ mit $NaCl$ (identisch mit Verfahren JAHN)
D. R. P.	417 441	RHENANIA VER. CHEM. FABR.	Behandeln von Salzsole mit BaS und darauffolgendes Einleiten von H_2S
„ „ „	417 410	„ „ „ „	Einwirkung von $Fe(OH)_3$ auf BaS-Lösung und Behandeln der unlöslichen Doppelverbindungen mit unzureichender Menge HCl

A. P. 1 428 646	J. H. MC MAHON	Behandeln von $BaCO_3$ mit NH_4Cl-Losung und Absaugen des gebildeten NH_3
E. P. 157 879	„ „ „ „	Behandeln von BaS mit NH_4Cl.
„ „ 526 943	MATHIESON ALKALI WORKS . .	Behandeln von BaS mit NH_4Cl.
D. R. P 426 925	RHENANIA VER CHEM FABR.	Behandeln von BaS mit HCl unter gleichzeitiger Gewinnung von Natriumthiosulfat nach *D R P.* 370 593
„ „ „ 320 863	CH. A BEHRINGER .	Gluhen von $BaSO_4$ mit SiO_2 oder Ton und Zersetzen des Bariumsilicates bzw Bariumaluminiumsilicates mit $MgCl_2$-Lauge und Verwendung des unloslichen Magnesiumaluminiumsilicates als Farbe
„ „ „ 249 857	„ „ „ . .	Umsetzung der nach *D. R P* 320 863 erhaltenen Silicate mit HCl
„ „ „ 392 457	P. BUDNIKOFF	Einwirkung von S_2Cl_2-Dampf auf ein Gemisch von $BaSO_4$, SiO_2 und C bei 1000° (*Journ. Soc. chem. Ind.* **42**, 297)
F. P 605 806 *E P* 242 996	RHENANIA VER CHEM FABR. .	Erhitzen von $BaSO_4$ und SiO_2 bei 1100° mit H_2O-Dampf und Zersetzung des gebrannten Bariumsilicates mit HCl. Vgl. auch G. MORCHAL, *Compt. rend. Acad Sciences* **181**, 784 [1925].
D. R. P. 429 716 „ „ „ 431 643	„ „ „ „ .	Abscheidung von $BaCl_2$ aus Losungen mittels $NaCl$.

An neuerer Literatur uber Bariumchlorid ist noch erschienen. STEINAU, *Chem.-Ztg.* **46**, 400 [1922] — H. MOLITOR, *Metallborse* **15**, 932, 988, 1043, 1101, 1213, 1269, 1324, 1380 [1925] und eine Übersicht der Darstellungsverfahren von R. HAZARD, *Rev Chim. ind* **34**, 210, 243 [1925].

Reines Bariumchlorid darf durch Blutlaugensalz und Schwefelammonium nicht gefärbt werden (Nachweis von Eisen und Kupfer). Fällt man das Barium aus einer Lösung mit Schwefelsäure aus, so darf das Filtrat keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen (Alkali- oder Calciumsalze) Eisenhaltiges Chlorbarium sieht gelblich aus, calciumchloridhaltiges ist hygroskopisch. Eine Reinigung läßt sich leicht durch Umkrystallisieren vornehmen, nötigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, in der Bariumchlorid wesentlich schwerer als in Wasser löslich ist

Bariumchlorid bildet farblose, flache, 4seitige Tafeln des rhombischen Systems, die an den Ecken schrag abgestumpft sind. *D* 3,054. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken scharf salzig bitter und sind giftig. Beim Erhitzen verlieren sie das Krystallwasser, u zw 1 *Mol.* bei wesentlich niedrigerer Temperatur als das andere, nehmen es aber beim Liegen an der Luft wieder auf. Das Salz verknistert in der Flamme, es wird durch Rontgen- und Becquerelstrahlen zur Fluorescenz gebracht.

100 Tl Wasser losen bei

5°	32,2 Tl	30°	38,2 Tl	70°	49,4 Tl
10°	33,3 „	40°	40,8 „	80°	52,4 „
15°	34,5 „	50°	43,6 „	90°	55,6 „
20°	35,7 „	60°	46,4 „	100°	58,8 „

In absolutem Alkohol ist Bariumchlorid nicht, in Methylalkohol wenig loslich *Konz* Salpetersaure fallt Bariumnitrat aus

Das wasserfreie Salz bildet eine weiße, bei 965° schmelzende Masse. *D* 3,856.

Bariumchlorid wird in betrachtlichen Mengen als Zwischenprodukt für andere Bariumverbindungen benutzt Es dient ferner als Mittel zur Verhinderung von Kesselsteinbildung bei hartem, gipshaltigem Wasser. In der Tonwarenindustrie wird es benutzt, um das Ausblühen der Tonwaren zu verhindern, indem es die in ihnen enthaltenen loslichen Sulfate in Bariumsulfat uberfuhrt und so ihr Auswittern unmoglich macht (HENTSCHKE und NIEMER, Sommerfeld, *D R P.* 208 478) Nach dem *D. R P.* 345 857 verwenden P. DUTOIT und A. BOEVER Bariumchlorid bei der Herstellung eines Reinigungsmittels fur Messing und andere Kupferlegierungen.

6. Bariumchromat, Barytgelb, s. Chromfarben.

7. Bariumcyanid, $Ba(CN)_2$, entsteht neben Bariumcyanamid, wenn man Bariumcarbid bei 600—700° mit Stickstoff behandelt. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:

$$BaC_2 + 2\,N = Ba(CN)_2 \text{ und } Ba(CN)_2 + N = BaCN_2 + CN.$$

Bariumcyanid hat keine besonders große technische Bedeutung; der Prozeß ist insofern interessant, als sich bei Verwendung von Calciumcarbid nur Calciumcyanamid und kein Cyanid bildet. MARGUERITTE und SOURDEVAL arbeiteten schon 1860 derart, daß man die Bildung des Bariumcarbids gleichzeitig mit seiner Umwandlung in die Stickstoffverbindungen vornimmt, indem man ein Gemisch von Bariumcarbonat oder -oxyd und Kohle im Stickstoffstrom moglichst hoch erhitzt. Zur Verbesserung dieses Verfahrens wurden verschiedene Patente erteilt, z. B. W FELD, Honningen, *D. R. P.* 149 803 und *BASF*, *D. R. P.* 190 955. Die *BASF* ließ sich unter 197 394 ein weiteres Verfahren schützen, nach welchem Briketts, die aus 1 Tl. Holzkohle und 3 Tl. Bariumcarbonat geformt sind, erst im Stickstoffstrom auf 1500° erhitzt werden. Sobald die Stickstoffabsorption vollendet ist, läßt man auf 1100° abkühlen und leitet während des weiteren Abkühlens kohlensäurefreies Generatorgas über die Masse. Neuerdings hat man das obenerwähnte Verfahren von MARGUERITTE und SOURDEVAL abgeandert, indem man nicht vom Bariumcarbonat, sondern vom Bariumoxyd ausgeht, wobei Kohle gespart und die Ofenwände geschont werden. Der Prozeß soll im Drehofen vor sich gehen (L. TOCCO & M. LANDI, *F. P.* 607 059 [1925]). Bei der Darstellung unter höherem Druck bildet sich fast gar kein Cyanamid (A. STAHLER, *B* **49**, 2292 [1916]). Nach HARA MIURA (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1300) stellt man Bariumcyanid her, indem man $BaCO_3$ mit Na_2SO_4 oder $NaCl$, Kohle und Eisen mischt und bei 1000° Stickstoff darüber leitet. Das *D. R. P.* 405 066 (*A. P.* 1 501 840) von C DEGUIDE benutzt zur Herstellung ein Gemisch von Kohle und annähernd molekularen Mengen $BaCO_3$ und Ba_2SiO_4, welches im Stickstoffstrom geglüht wird Es entsteht ein Gemisch von $Ba(CN)_2$ und Ba_2SiO_4, das zur Herstellung von Ammoniak oder Alkalicyanid Verwendung finden soll. Über die Umwandlung von Bariumcyanid in Ammoniak s. *D. R. P.* 300 812 der AKTIEBOLAGET KVAFVEINDUSTRIE. Weitere Verfahren zur Herstellung des Bariumcyanides sind in den *E. P.* 156 479 [1921], 194 026 [1921] und dem *F. P.* 557 060 erwahnt, ohne etwas Neues zu enthalten. Über die Beeinflussung der Stickstoffbindung mittels $BaCO_3$-Kohle-Gemische durch Zusatze (*V* und BaF_2 begünstigen Cyanidbildung, *Fe* und *Ni* Cyanamidbildung) vgl P ASKENASY und J. BRING, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 216 [1926]. Wissenschaftliche, sorgfaltige Untersuchung der Stickstoffbindung durch $BaCO_3$ und Kohle, Darstellung von Bariumcyanid aus Bariumhydroxyd und Blausaure vgl JOANNIS, *Ann Chim* [5] **26**, 484, Th. EWAN und Th. NAPIER, *Journ. Soc chem. Ind* **32**, 467

8. Bariumfluorid, BaF_2, wird am einfachsten durch Auflosen von Bariumcarbonat oder -hydroxyd in Fluorwasserstoffsaure oder durch Umsetzung von Bariumnitrat mit Fluornatrium hergestellt Es bildet ein weißes, korniges, in Wasser sehr wenig losliches Pulver. *Schmelzp* 1280°, *D* 4,58

9. Bariummanganat, Mangangrün, Kasselergrun oder ROSENSTIEHLS Grün, wurde zuerst von L. SCHAD hergestellt, indem 3—4 Tl Atzbaryt, 2 Tl Bariumnitrat und 0,5 Tl Mangansuperoxyd oder 14 Tl Manganoxyd, 80 Tl. Bariumnitrat und 80 Tl Schwerspat oder 1 Tl. Braunstein und 3 Tl Bariumsuperoxyd geglüht wurden Das Erhitzen dieser Gemische darf nicht bis zum Schmelzen getrieben werden. BOTTGER fallt Bariumnitrat mit Manganchloratlosung Der violette Niederschlag von mangansaurem Barium wird nach dem Trocknen mit Bariumhydroxyd zusammen gegluht, wobei er rein grün wird H I SCHLESINGER und H B SIEMS stellen Bariummanganat aus Bariumhydroxyd und Kaliumpermanganat her (*Journ. Amer chem Soc.* **46**, 1965) Mangangrun ist eine nicht gesundheitsschadliche Malerfarbe, die von Kalk nicht angegriffen wird und sich deshalb besonders fur Freskomalerei eignet (F DONATH, *Dingler* **263**, 245 [1887]) Die Farbe soll aber gegen Feuchtigkeit empfindlich sein

10. Bariumnitrat, Barytsalpeter, $Ba(NO_3)_2$ Während dieses Salz ursprünglich durch Umsetzung von Natronsalpeter oder Calciumnitrat mit Bariumchlorid

gewonnen wurde, stellt man es heute fast ausschließlich aus Bariumcarbonat und Salpetersäure her. Dies hat seinen Grund darin, daß die synthetische Salpetersäure billiger als die aus Chilesalpeter hergestellte ist. Im Großbetrieb trägt man in Holzbottiche, die mit Rührwerk und Dampfschlange versehen sind, Bariumcarbonat und Salpetersäure portionsweise ein, reinigt die erhaltene Salzlösung durch Hinzufügen von Barythydratlösung von Schwermetallen, stellt sie ganz schwach alkalisch ein, filtriert durch Filterpressen und dampft die Lauge nunmehr in Vakuumapparaten ein. Man kann so weit eindampfen, daß das feinkrystalline Bariumnitrat direkt ausfällt. Zur Herstellung größerer Krystalle muß man eine langsame Krystallisation in Kupferpfannen oder verbleiten Holzkasten anwenden. Geht man bei der Herstellung nicht vom Bariumcarbonat, sondern von dem billigeren Bariumsulfid aus, so muß man den entweichenden Schwefelwasserstoff ähnlich wie bei der Herstellung von Chlorbarium sorgfältigst entfernen.

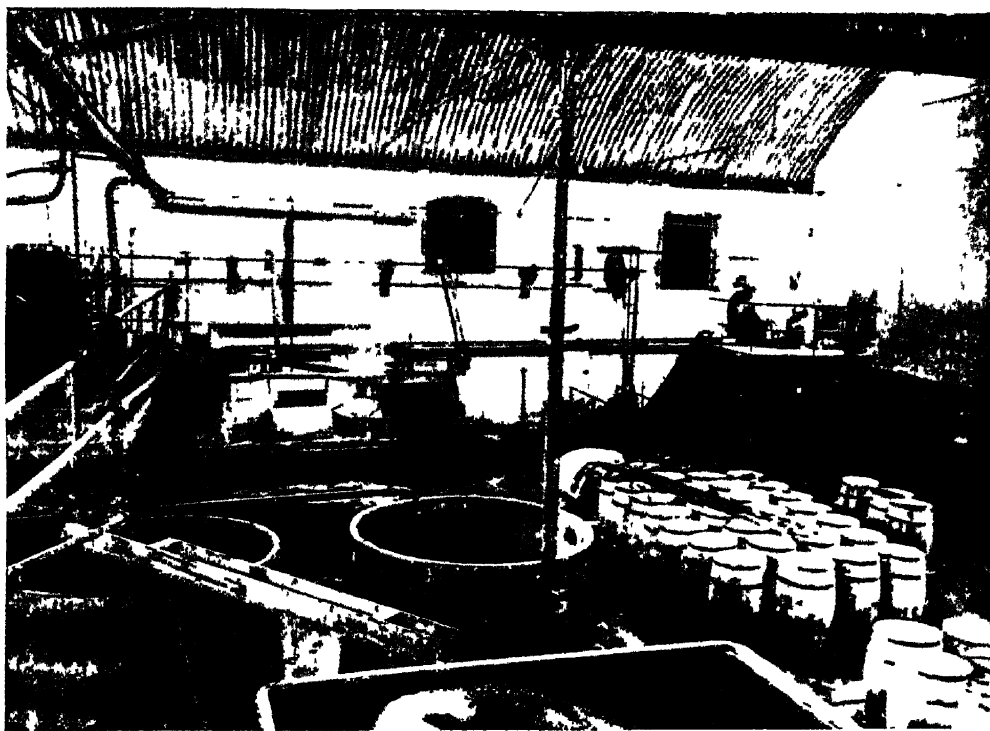



Abb 16 Anlage zur Herstellung von Barytsalpeter.

Die Abb. 16 zeigt die Säurespeicheranlage, die Zersetzungsbehälter, Filterpresse und Krystallisationsgefaße

Die Patentliteratur zur Herstellung von Bariumnitrat auf den verschiedensten Wegen ist außerordentlich umfangreich. Die CHEMISCHEN WERKE VORM DR HEINR. BYK, Charlottenburg, erhitzen 385 Tl Kalksalpeter mit 238 Tl technischem Bariumcarbonat 2h auf 120 – 130° (*D R P* 242 243) Auch bei Gegenwart von Wasser, u zw schon bei gewohnlicher Temperatur, verlauft die Reaktion glatt und liefert eine Ausbeute von 90% Bariumnitrat (*D R. P* 249 489) K PULS, K KRUG und NORDDEUTSCHE CHEMISCHE WERKE in Harburg fuhren den Prozeß unnotigerweise in der Hitze und unter Druck durch (*D. R. P* 198 861) Nach der A G. FUR CHEMISCHE INDUSTRIE und K KUHNE, *D R P* 248 524, wird 1 *Mol* Bariumsulfat mit 2 *Mol* Calciumnitrat geschmolzen und die Schmelze rasch abgekuhlt Es werden etwa 75% Bariumsulfat umgesetzt Das gebildete Bariumnitrat wird ausgelaugt und umkrystallisiert A CLEMM behandelt nach *D R P.* 303 313 und 304 233 Bariumsulfid mit verdunnter Salpetersaure Die STICKSTOFFWERKE G M. B H, Spandau, wollen nach *D R P* 385 558 Chlorbarium mit *konz.* Salpetersaure oder Stickoxyden bei einer 80° erheblich ubersteigenden Temperatur behandeln Die *Agfa* setzt nach *D R P* 406 412 bzw 408 116 Magnesiumnitrat mit Bariumsulfid um, verwandelt das entstandene $Mg(OH)_2$ mit Salpetersaure in $Mg(NO_3)_2$ zuruck und benutzt dieses wieder Die RHENANIA arbeitet nach *F P.* 305 806, indem sie Bariumsulfat mit SiO_2 schmilzt und das Bariumsilicat mit Salpetersaure umsetzt Es gibt noch eine Reihe älterer Verfahren, die aber gar kein technisches Interesse beanspruchen, es soll hier nur an das Verfahren von TRAINE & HELLMERS, Koln, *D. R P* 204 476 und 205 267, erinnert werden, welches vom Bariumsulfid ausgeht und es direkt oder durch Vermittlung anderer Salze (Bariumoxalat und -phosphat) mit Calciumnitrat in Reaktion bringt.

Bariumnitrat bildet wasserfreie, reguläre Oktaeder, *D* bei 17,5⁰ 3,23—3,24. *Schmelzp.* 575⁰. 100 Tl. Wasser lösen bei 10⁰ 7 Tl., bei 20⁰ 9,2 Tl., bei 100⁰ 32,2 Tl. Über Dichten und Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen in Wasser berichtet N. TSCHERNAJ, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **44**, 1565 [1912], *Chem. Ztrlbl.* **1913**, I, 598 In verdünnter Salzsäure, Salpetersäure sowie in Alkohol ist das Salz schwerer löslich. Beim Erhitzen geht es erst in Bariumnitrit und dann unter völliger Zersetzung in Bariumoxyd über.

An Bariumnitrat wurden von Deutschland im Jahre 1926 etwa 1000 *t* ausgeführt, hauptsächlich nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika, wo es in großem Umfange zur Erzeugung grüner Flammensätze in der Feuerwerkerei und einiger Sprengpulversorten verwendet wird. Die Verwendung in Deutschland und auf dem europäischen Kontinent ist gering. Es wird zur Herstellung von bestimmten Glassorten verwendet.

11. ***Bariumnitrit,*** $Ba(NO_2)_2+H_2O$, entsteht aus Bariumchlorid durch Umsetzung mit Natriumnitrit (J. MATUSCHEK, *Chemische Ind.* **25**, 207 [1902], O. N. WITT und K. LUDWIG, *B.* **36**, 4384 [1903]). Man löst 360 Tl. 96%iges Nitrit in 1000 Tl. kochendem Wasser und trägt in diese Lösung ein Gemisch von 360 Tl Nitrit und 610 Tl Bariumchlorid ein Das abgeschiedene Kochsalz wird heiß abgeschleudert. Beim Erkalten krystallisiert Bariumnitrit aus. Während es aus wenig Wasser umkrystallisiert wird, dient die nitrithaltige Mutterlauge zur Umwandlung einer neuen Menge obigen Gemisches.

Hexagonale, durchsichtige, 6seitige Prismen, nicht hygroskopisch *Schmelzp* 220⁰, 100 Tl Wasser lösen bei 0⁰ 58 Tl., bei 35⁰ 97 Tl.

12. ***Bariumoxyde***, hierzu gehören *BaO*, Bariumoxyd, BaO_2, Bariumsuperoxyd, und $Ba(OH)_2$, Bariumhydroxyd.

a) Bariumoxyd, Baryt, *BaO*. Bis gegen das Jahr 1906 wurde Bariumoxyd fast ausschließlich aus Bariumnitrat gewonnen. Fast die Gesamtmenge des so hergestellten *BaO* wurde auf Bariumsuperoxyd verarbeitet, und für diesen Prozeß konnte nur ein *BaO* von möglichst poröser Beschaffenheit verwendet werden. Dadurch, daß die Bariumsuperoxydindustrie nur dieses, aus dem teuren Bariumnitrat gewonnene Oxyd verarbeiten konnte, waren die Produktionskosten des BaO_2 bzw. des aus diesem hergestellten H_2O_2 sehr hoch, und als dann in den Jahren 1906 und folgenden das Natriumsuperoxyd und etwas später das erste elektrolytische Wasserstoffsuperoxyd auf den Markt gebracht wurden, war das Bariumnitratverfahren kaum mehr wettbewerbsfähig. Es gelang in der gleichen Zeit, aber nach verschiedenen Verfahren, auch aus Bariumcarbonat ein Bariumoxyd zu bekommen, welches so porös war, daß es den Anforderungen für die BaO_2-Fabrikation genügte

Auf das alte Verfahren zur Herstellung von *BaO* aus Bariumnitrat soll nicht näher eingegangen werden, da es keinerlei praktische Bedeutung mehr besitzt Es wurde im Jahre 1885 von Q. und A. BRIN, Paris, erfunden (*E P* 151, 7867) Später ist es verbessert worden von P. MARTIN, Paris, *D R P* 128500, und von der BARIUMOXYD-G. M B H. in Hönningen a Rh, *D. R P* 237357 Schon die Anfang dieses Jahrhunderts über *BaO* und BaO_2 erschienene Literatur gibt an, daß die ganze Fabrikation sehr umständlich sei und sich nicht für kontinuierlichen Betrieb eigne und außerdem sehr viel Arbeitskraft, Brennmaterial, Tiegel und Salpetersäure erfordere (G WACHTEL, *Färb. Ztg.* **11**, 113 [1900], *Chem.-Ztg* Rep **24**, 162 [1900], *Ztschr. angew. Chem* **13**, 498 [1900]).

Zur Darstellung des Bariumoxyds aus Bariumcarbonat, ein Verfahren, das heute ausschließlich angewendet wird, kommt nur das chemisch gefällte Bariumcarbonat in Frage, da Witherit nie so rein gefunden wird, daß es selbst bei feinster Mahlung zu diesem Prozeß verwendet werden kann. Die Reaktion geht nach der Gleichung $BaCO_3 = BaO + CO_2$ vor sich So einfach diese Reaktion erscheint, so schwierig ist die Ausführung im Großbetrieb, da einmal der Prozeß umkehrbar ist, d h. also, daß unter bestimmten Voraussetzungen Kohlensäure und Bariumoxyd wieder Carbonat bilden. Weiter muß, wie schon vorher erwähnt wurde, das Bariumoxyd außerordentlich porös sein, damit es für die Herstellung von Bariumsuperoxyd

verwendet werden kann. Um diese Zwecke zu erreichen, setzt man dem Bariumcarbonat einen bestimmten Prozentsatz an feiner Staubkohle oder Ruß zu, da diese bei hoher Temperatur die Kohlensaure zu Kohlenoxyd reduzieren und daher die Umkehrung des Reduktionsprozesses unmöglich machen. Man wird weiterhin sorgfältig sowohl die sich bei der Reduktion entwickelnden Gase entfernen als auch die Kohlensäure der Heizgase dem Gute fernhalten. Ferner muß man zur Erzielung einer guten Porositat ein völliges Zusammenschmelzen der Reaktionsmasse verhindern und dieser ev. Substanzen beimischen, die geeignet sind, eine Aufblähung der Masse während der Reaktion herbeizuführen. Die Bedingungen, die für das gute Gelingen des Prozesses nötig sind, Verwendung völlig gasdichten Gefäßmaterials (hochschmelzende Eisensorten, Porzellan, Quarz), sind von der CHEMISCHEN FABRIK GRÜNAU LANDSHOFF & MEYER A G. und W. KIRCHNER, Grünau, im *D. R. P.* 259 997 festgelegt worden Beachtet man diese, so soll man ein äußerst poröses, mürbes Bariumoxyd erhalten, das nur Spuren von Kohlensäure enthält und ein über 90%iges Bariumsuperoxyd gibt

In Europa wird Bariumoxyd als Zwischenprodukt zu Bariumsuperoxyd heute noch in vier Fabriken hergestellt. Drei von diesen, die CHEMISCHE FABRIK COSWIG-ANHALT, G. M. B H, in Coswig, B. LAPORTE LTD, Luton (England), und die L'AIR LIQUIDE, Lyon (Frankreich), arbeiten nach dem ursprünglichen Verfahren, indem sie das Bariumcarbonat in Schachtöfen unter bestimmten Zusätzen brennen, wie es HEINZ in der *Chem-Ztg.* **25**, 199 [1901] eingehend beschrieben hat Die vierte der europäischen Fabriken, die CHEMISCHE FABRIK SIESEL, stellt ihr Bariumoxyd nicht in Schachtöfen, sondern in elektrischen Widerstandsöfen her, da in diesen die Temperatur des Brenngutes viel genauer eingehalten werden kann. Das Verfahren ist von H. SCHULZE, Bernburg, aufgefunden (*D R. P.* 231 645 und ergänzt im *D. R. P* 431 617) Nach diesem Verfahren setzt man ein Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle Heizquellen, die durch den elektrischen Strom betatigt werden, aus. Die Reaktionsmasse wird in vollkommener Ruhe der strahlenden Hitze von zwei oder allen Seiten ausgesetzt, u zw. so, daß die Heizquellen das Brenngut nicht berühren. Im Reaktionsraum wird dauernd gewöhnlicher Luftdruck oder etwas hoherer mittels Luftpumpe od dgl. aufrechterhalten.

Eine große Zahl seit Anfang des Jahrhunderts zum Patent angemeldeter Verfahren ergänzt den Prozeß zur Herstellung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat Ursprunglich arbeitete man nicht in Öfen, sondern in Tiegeln. Hier kam es darauf an, daß die Tiegelwände nicht mit dem Bariumoxyd verschmolzen Das wurde verhindert durch Auskleiden mit Kartonpapier (BONNET, RAMEL, SAVIGNY, GIRARD und MARNAS, *D R P* 104 171) Das Einwirken der Heizgase vermied man durch Verkitten der Tiegeldeckel mit Lehm oder durch Schützen mit Zwischenschichten, die aus Bariumoxyd oder -superoxyd bestanden (H. SCHULZE, Bernburg, *D. R P* 240 267)

Die CHEM FABRIK COSWIG G. M B H arbeitet gemäß *D R P* 258 593 bei der Zersetzung von $BaCO_3$ im Vakuum bei niederer Temperatur und benutzte in ihrem *D. R. P.* 396 214 (*E P.* 191 215, *F. P* 542 979) Vakuumdrehöfen oder Vakuumöfen mit Röhren. L. LÖWENSTEIN, *D R P* 339 002, erhitzt $BaCO_3$ und Kohle in einem indifferenten Gasstrom, P ASKENASY und R ROSE verwenden im *D R P* 443 237 ein Gemisch von $BaCO_3$ und überschüssigem Petrolkoks und verbrennen nach erfolgter Bildung von BaO den Überschuß an Kohle durch Luft bei hoher Temperatur. Die RHENANIA, VEREIN CHEM. FABRIKEN und H LOOSER schlagen im *D R P* 395 433 der Mischung von $BaCO_3$ und Kohle Eisen- oder Aluminiumoxyd zu.

Die Aufblähung des Baryts bewirkt man zweckmäßig durch Substanzen, die dem Bariumoxyd keine neuen Reaktionsprodukte zufuhren, wie z. B. Bariumnitrat, Kohle, Teer u s. w. (GEBR. SIEMENS & Co, Charlottenburg, *D R P.* 158 950, 200 987),

oder durch Bariumsuperoxyd (M HERZFELD, Hagen i W., *D. R. P.* 195 287), s. auch *D. R P* 269 239, 64349, 135 330, 101 734.

Eine ganze Reihe Patente (*D. R P.* 108 255, 142 051, 172 070, 259 626) bezwecken, Bariumhydroxyd oder hartes Bariumoxyd oder Bariumcarbonat zu einer porösen Qualität umzuarbeiten Das *D. R. P.* 190 955 der *BASF* ersetzt die Tiegel durch Kapseln und Rohren, die von den Flammgasen gleichmaßiger umspült werden, und sieht diskontinuierliche Erhitzung vor. W. FELD benutzt ovale Kapseln, (*D. R P.* 149 804) Außer dem erwähnten Patent von H. SCHULZE sind noch weitere elektrische und sonstige Ofen beschrieben worden, die als Lichtbogen- und Widerstandsofen konstruiert sind und mit Gleichstrom gespeist werden (R. BATTISTONI, Ancona, und R ROTILLI, Venedig, *D. R. P.* 211 337; *A. P.* 888 956, *F. P* 579 857 [1924]). W. LAMPE, *D R P.* 290 445, arbeitet in einem Glühofen mit flammenloser Oberflächenverbrennung und mit heb- und senkbarem Flammenfilter.

Sehr umfangreich sind die Versuche, um aus dem billigsten, naturlich vorkommenden Bariummineral, dem Schwerspat, direkt poroses Bariumoxyd, welches fur die Superoxydherstellung geeignet ist, herzustellen Alle diese Versuche sind aber bisher erfolglos gewesen Theoretisch wurde der Prozeß wie folgt vor sich gehen:

$$4\,BaSO_4 + 4\,C = BaS + 3\,BaSO_4 + 4\,CO \rightarrow 4\,BaO + 4\,SO_2$$

Es entsteht also zunachst Bariumsulfid, das sich mit uberschussigem Schwerspat zu Bariumoxyd umsetzt. Das von C. S BRADLEY, Avon, und C B. JACOBS, East-Orange, herruhrende Verfahren soll von der UNITED BARIUM-COMP OF NIAGARA-FALLS, N Y, ausgefuhrt werden (*D. R. P* 111 667, beschrieben von JACOBS, *Journ Soc chem Ind* 21, 391 [1902]) Auf 137 Tl. Schwerspat verwendet man 7—12 Tl Petrolkoks in innigster Mischung. Das Reaktionsprodukt enthalt neben 60% Bariumoxyd immerhin noch 40% Bariumsulfid und ist naturlich fur die Herstellung von Bariumsuperoxyd ungeeignet Es kann nur auf Bariumverbindungen weiterverarbeitet werden M KRAUSS mischt nach *D R. P* 375 657 Bariumsulfat mit geeigneter Kohle, brikettiert und erhitzt mittels eines gegen SO_2 indifferenten Gasstroms (Stickstoff, Kohlensaure), so daß hierdurch die Masse entschwefelt werden soll Die *Agfa* rostet nach *D R. P* 381 700 Schwerspat in Schachtofen, indem die Reaktionsgase von oben nach unten durch den Ofen gesendet werden, wahrend das Reaktionsgut im Gleich- oder Gegenstrom durchwandert Nach HEETFELD & Co, Salzungen (*F P* 559 709 [1922], *D R P* 403 040), wird eine *BaS* enthaltende wasserige Suspension von *MgO* zum Sieden erhitzt, wobei naturlich nur Bariumhydroxyd entstehen konnte, was aber auch nur im beschrankten Maße der Fall ist WISKEMAN, SMITH & Co LTD, erhitzen nach *E P* 229 750 [1923] Bariumsulfat oder -sulfid und lassen ein Reduktionsgas mit Luft daruber streichen.

Unter dem Namen Oxycarbid oder Bariundum kommt ein im elektrischen Ofen gewonnenes Produkt in den Handel, welches 80—85% Bariumoxyd neben 10—12% Bariumcarbid und 3—5% Bariumcyanid enthalt.

Verschiedene Patente gehen darauf hinaus, Bariumoxyd zur Stickstoffbindung zu verwenden, so WOODALL, DUCKHAM & JONES LTD, OLDBURY, S C SYNDICATE LTD. und A. MCDOUGALL DUCKHAM, *D R. P* 402 266, ferner P ASKENASY, *D R P* 382 041, derselbe und F. GRUDE, *Ztschr Elektrochem.* 28, 113 [1922] und H LENZ, *D. R. P.* 361 864

Bariumoxyd bildet eine grauweiße bis weiße amorphe Masse *D* 5,32—5,72, *Schmelzp.* 1923° Es leitet die Elektrizität nicht. Wasser nimmt es unter starker Entwicklung von Warme auf, die sich bis zum Gluhen und Schmelzen des entstehenden Atzbaryts steigern kann Bei Beruhrung mit feuchten, organischen Substanzen konnen sehr leicht Selbstentzündungen auftreten Zu stark gebrannter Baryt wird nur sehr langsam geloscht Bariumoxyd dient vorwiegend zur Herstellung von Bariumsuperoxyd und in geringem Umfange zur Herstellung anderer Bariumverbindungen, besonders Bariumhydroxyd

b) Bariumhydroxyd, Barythydrat, Ätzbaryt, $Ba(OH)_2\ 8\,H_2O$ Ursprünglich stellte man Atzbaryt her, indem man Witherit in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf gluhte Die Ausbeuten waren sehr gering, so daß man heute ausschließlich Atzbaryt herstellt, indem man zuerst aus Bariumcarbonat Bariumoxyd gewinnt und dieses mit Wasser abloscht Der Hydratisierprozeß geht umso rascher vor sich, je poroser das Bariumoxyd ist und je niedriger die Temperatur war, bei der es erhalten wurde Fast der gesamte Atzbaryt wird jetzt aus Bariumoxyd oder aus den bei dem Bariumsuperoxydprozeß anfallenden schlechteren Stücken,

die aus einem Gemisch von Bariumoxyd und Bariumsuperoxyd bestehen, hergestellt. Eine Zeitlang hat man mit einem Gemisch von 60% *BaO* und 40% *BaS* gearbeitet, das nach dem BRADLEY-JACOBSschen Verfahren (s. o) aus Schwerspat entsteht. Beim Auflösen in Wasser geht nicht nur das *BaO* in $Ba(OH)_2$ über, sondern auch die Hälfte des Bariumsulfids soll in dieses Produkt umgewandelt werden: $2 BaS + 2 H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$ Das Barythydrat krystallisiert direkt aus und soll weniger als 1% Verunreinigungen enthalten. Bei Verwendung von gewöhnlichem Bariumsulfid liegen die Verhältnisse auf alle Fälle anders; denn das auskrystallisierte Bariumhydroxyd enthalt, je nach der angewendeten Menge Wasser, wechselnde Mengen Schwefel (s. auch u. das *D. R. P.* 415 897 von *Griesheim* und Bariumsulfid, S. 121). Alle Methoden, das *BaS* zur Gewinnung von $Ba(OH)_2$ nutzbar zu machen, indem man es mit Hydroxyden von Schwermetallen behandelt, wie Zinkoxyd, Eisenoxyd, haben kein technisches Interesse. Dagegen sind in neuerer Zeit verschiedene Verfahren ersonnen worden, um Atzbaryt durch elektrolytische Zersetzung von Bariumchlorid oder Bariumcarbonat herzustellen. Bei der Elektrolyse von Bariumchlorid (A. CLEMM, Mannheim, *D. R. P.* 227 096) gewinnt man Chlor als Nebenprodukt. Nach Angaben der *BASF, D. R. P.* 268 816, und ebenfalls nach A. CLEMM, *D R. P.* 273 270, soll die Elektrolyse mit vertikaler Diaphragmenanordnung vor sich gehen. SIEMENS & HALSKE A. G., Berlin (*D. R. P.* 241 043), zersetzen Bariumcarbonat, indem sie als Elektrolyten ein lösliches Bariumsalz verwenden, dessen Säure (Chlorsäure, Überchlorsäure) sich im Verlaufe des Prozesses ständig regeneriert. Nach der *I. G, D. R. P.* 427 236, stellt man Barythydrat elektrolytisch mit Quecksilberkathoden dar. Man nimmt die Zersetzung mit Wasser bei Gegenwart von Legierungen vor, die gegenüber Amalgam, Wasser und Lauge unangreifbar sind. Als Legierung wird eine solche verwendet, die Eisen, Chrom und Nickel als Hauptbestandteile enthält. Eine Reihe weiterer Patente behandeln noch die Herstellung von Bariumhydroxyd aus Bariumsulfid und Bariumsulfhydrat; jedoch dürfte allen diesen Verfahren kein besonderer technischer Wert zukommen.

Relativ einfach ist das Verfahren von *Griesheim, D. R P* 415 897, wonach hydratisiertes Bariumsulfid durch Lagern an der Luft oxydiert wird, wobei die Halfte des *Ba* in unlosliches BaS_2O_3 ubergeht, wahrend das gebildete Bariumhydroxyd der oxydierten Masse mit heißem Wasser leicht entzogen werden kann, jedoch kann das anfallende Bariumthiosulfat hochstens auf Bariumchlorid verarbeitet werden, wobei naturlich unreines $BaSO_4$ als Nebenprodukt anfallt. P KIRCHEISEN, Honningen, kuhlt den wasserigen Auszug von *BaS* ab, wobei sich reines Bariumhydroxyd ausscheiden soll Diese auf die Angaben von ROSE (*Poggendorf Ann.* **55**, 415 [1842]) zuruckgreifende Methode gelingt nur, wenn man mit sehr verdunnten Losungen von etwa 6,8% *BaS* arbeitet und diese auf 2° abkuhlt Infolge der notwendigen geringen Konzentration ist das Verfahren technisch unrentabel

Die RHENANIA VER CHEM. FABR A G wollen in ihren *D R P* 406 962, 432 114 die Bildung des Doppelsalzes aus $Ba(SH)_2$ und $Ba(OH)_2$ dadurch verhindern, daß sie die Krystallisation bei Gegenwart von Ammoniak vornehmen Im *D R P* 411 454 wird der Zusatz von Atzalkalien empfohlen, wodurch das $Ba(SH)_2$ in Na_2S und $Ba(OH)_2$ verwandelt wird Ob auf diese Weise auch reines Na_2S gewonnen werden kann, erscheint nicht sicher

J MICHAEL will im *F P* 561 309 das aus *BaS* und Wasser entstehende Doppelsalz durch Erhitzen auf 20—100° und darauffolgende Krystallisation in Atzbaryt verwandeln Hierbei wird bestimmt aus dem $Ba(SH)_2$ des Salzes Bariumthiosulfat gebildet und ersteres dadurch eliminiert Das Verfahren ist also mit dem *D R P.* 415 897 von *Griesheim* (s o) mehr oder weniger identisch. Auch das Verfahren von JAHL, *F P* 603 159, der *BaS* mit in Wasser loslichen Polysulfiden behandelt und dann mit Wasser auslaugt, durfte kaum zum Ziele fuhren

Hingewiesen sei schließlich noch auf das *D R P* 346 762, wo C DEGUIDE das $BaSiO_3$ durch Erhitzen mit $BaCO_3$ in Ba_2SiO_4 verwandelt, das durch Behandeln mit Wasser in $Ba(OH)_2$ und $BaSiO_3$ ubergeht, wobei letzteres wieder in den Kreislauf zuruckgefuhrt werden soll; s auch *Chim et Ind* **17**, Sondernummer 572 und Moniteur Produits chim **11**, Nr 106, 6

Bariumhydroxyd bildet wasserhelle, monokline Krystalle mit 8 *Mol.* Krystallwasser, von denen es an trockener Luft 7 verliert Das letzte *Mol* läßt sich erst bei Dunkelrotglut entfernen CH. ROLLIN und THE HEADWORTH BARIUM-CO. stellen wasserfreies Bariumhydroxyd in amorpher, technisch reiner Qualität her, indem sie krystallisiertes Hydroxyd bei wenig über 100° schmelzen, während sie ein heißes, nicht verbrennbares Gas hinüberleiten. Die Temperatur soll hochstens bis auf 220° steigen (*D. R P.* 276 621). Nach *D. R. P.* 268 532 der gleichen Erfinder soll

wasserfreies Bariumhydroxyd zu erhalten sein, wenn man krystallisiertes Hydroxyd bei 160—200° im Vakuum bei 450—500 *mm* Druck erhitzt. Bei heller Rotglut entsteht Bariumoxyd, im Luftstrom Bariumsuperoxyd Der *Schmelzp.* von $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$ ist 78°. Die wasserige Lösung reagiert stark alkalisch, zieht begierig Kohlensaure aus der Luft an und wird durch Alkohol nicht gefallt. 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 1,5 Tl. *BaO*, bei 15° 2,89 Tl., bei 50° 11,75 Tl, bei 80° 90,77 Tl.

Die Anwendung von Bariumhydroxyd ist außerordentlich beschrankt, so daß auch die in der Technik hergestellten Mengen nicht sehr bedeutend sind. Diese betragen in Deutschland jährlich etwa 700 *t*. Es dient in der Hauptsache zur Herstellung reiner Bariumverbindungen sowie zur Enthärtung von Wasser; ferner ist es vorgeschlagen zum Reinigen und Entsäuern von Fetten, Olen und Wachsen (PLAUSONS FORSCHUNGSINSTITUT G. M. B H, Hamburg, *D. R. P.* 372 277) und zur Entzuckerung von Melasse

c) Bariumsuperoxyd (Bariumperoxyd, Barium peroxydatum), BaO_2 Bei der Herstellung jedes Bariumsuperoxyds ist es unter allen Umständen wichtig, daß das zur Anwendung kommende Bariumoxyd so porös ist, daß es in der Lage ist, bequem Sauerstoff aufzunehmen. Daher ist auch bei dem ganzen Bariumsuperoxydprozeß die Herstellung des *BaO* der schwierigere Teil, während die Oxydation dieses *BaO* zu BaO_2 verhältnismäßig einfach ist Es ist schon unter Bariumoxyd ausführlich von den verschiedenen Reduktionsverfahren von Bariumcarbonat zu Bariumoxyd gesprochen worden. Die Oxydation findet entweder in horizontalen, senkrechten oder schrägstehenden Ofen statt, mitunter auch noch in Muffeln mit eingebauten Etagen, deren Feuerung so geleitet ist, daß sie sowohl im ganzen wie auch jede Etage für sich geheizt werden können Die Temperatur wird auf 500 bis 600° gehalten. Die Oxydation des *BaO* zu BaO_2 erfolgt jetzt ausnahmslos mit Druckluft, die durch Überleiten über Atznatron oder Kalk von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit wird. Unter diesen Bedingungen und unter der Voraussetzung eines porosen *BaO* erfolgt die Sauerstoffabsorbierung sehr rasch und liefert ein 88—90%iges Superoxyd Die sich ergebende Oxydationsmasse wird zerkleinert und aussortiert, indem nur die grünlich aussehenden Stucke verwendet werden, während geringwertige Stücke, die weiß oder grau sind, entweder nochmals behandelt oder auf Atzbaryt verarbeitet werden

Auch uber das BaO_2-Verfahren sind in den letzten Jahren eine Reihe Patente erschienen Durch feine Verteilung des Baryts und Verwendung dunner Schichten kann man die Sauerstoffaufnahme sehr erleichtern (SOC. ITALIANA DEI FORNI ELETTRICI, II CONSIGLIERE DELEGATO & D. A. BARBIERI, Rom, *D. R. P* 254 314) Dieselben Erfinder bringen nach *D R P* 258 235 sauerstoff- oder kohlensaurefreie Luft bei allmahlich gesteigertem Druck zur Einwirkung auf das *BaO*, wodurch ein gleichmaßigeres Produkt erzielt werden soll Über die Verwendung metallischer Katalysatoren s V. BOLLO und E CARDENACCIO, *D. R P.* 249 072 und 250 417 Eine ganze Reihe Patente aus den letzten Jahren beschaftigen sich mit Herstellungsmethoden von Bariumsuperoxyd, teils aus Bariumhydroxyd, teils aus Bariumphosphat oder anderen Bariumverbindungen A J JEWELL, *A P* 1 438 377, befreit Bariumhydroxyd in fein verteiltem oder zerstaubtem Zustande durch Erhitzen von seinem Krystallwasser und behandelt es dann mit Sauerstoff R STEWARD und B LAPORTE LTD blasen nach *E. P* 217 988 [1923] durch geschmolzenes Bariumhydroxyd Luft oder Sauerstoff, leiten das Gemisch von BaO_2 und $Ba(OH)_2$ auf ein Sieb, auf dem BaO_2 zuruckbleibt, wahrend das flussig gehaltene $Ba(OH)_2$ in den Oxydationsraum zuruckfließt Ev kann man bei diesem Verfahren auch zwei Siebe ubereinander anordnen, dem vom ersten abfließenden $Ba(OH_2)$ wird dann zwecks weiterer Bildung von BaO_2 sauerstoffhaltiges Gas entgegengeleitet. A F. MEYERHOFER, Zurich, setzt nach *D R P* 426 034 Bariumphosphat mit Kieselfluorwasserstoffsaure um, trennt das sich bildende $BaSiF_6$ von der Phosphorsaure, zerlegt es durch Erhitzen in BaF_2 und SiF_4, benutzt SiF_4 zur Ruckgewinnung von Kieselfluorwasserstoffsaure, setzt andererseits das BaF_2 mit $Ca(OH)_2$ zu CaF_2 und $Ba(OH)_2$ um und fuhrt letzteres in bekannter Weise in BaO_2 uber Dieses Verfahren, das selbstverstandlich nur theoretisches Interesse hat, wird im *D R P* 426 735 noch etwas abgeandert Auch elektrolytisch hat man versucht Bariumsuperoxyd herzustellen. So elektrolysiert H SCHULZE, *D R P* 422 531, Bariumsulfidlauge oder ein Gemisch von Bariumsulfid- und Bariumhydroxydlauge im Anodengefaß, das vom Kathodenbehalter durch Diaphragma getrennt ist, mit einer Eisen- oder anderen Metallanode Wahrend der Elektrolyse leitet man gleichzeitig kohlensaurefreie Luft oder Sauerstoff ein

Ebenso wie Bariumoxyd bildet auch Bariumsuperoxyd ein Hydrat, $BaO_2 \cdot 8\,H_2O$. Dieses Hydrat kann entweder durch Behandlung von Bariumsuperoxyd mit Wasser

bei geeigneter Temperatur (*Scheideanstalt*, *D. R. P.* 403116) oder aus einer Ätzbarytlösung durch Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd hergestellt werden. Das Bariumsuperoxydhydrat gibt beim Trocknen sein Krystallwasser ab und liefert auf diese Weise ganz reines Bariumsuperoxyd. Das auf diese Weise hergestellte BaO_2 hat eine schwach gelbliche Farbe. Technisches Bariumsuperoxyd ist graugrünlich bis graugelblich gefärbt. Es muß möglichst verschlossen gehalten werden, da es aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und dabei in seinem Gehalt an aktivem Sauerstoff zurückgeht. Beim Glühen zerfällt es quantitativ in Sauerstoff und Bariumoxyd. Die Reaktion $BaO + O = BaO_2$ ist also umkehrbar, und bei der Herstellung muß sorgfältig die geeignete Temperatur zur Superoxydbildung eingehalten werden. Beim Zusammenbringen von BaO_2 mit organischen Substanzen, wie Stroh, Papier u. s. w., kann sehr leicht Selbstentzündung eintreten. Aus diesem Grunde ist auch heute als Verpackung die Verwendung von Eisenfässern vorgeschrieben.

Der Gehalt des handelsüblichen Bariumsuperoxyds beträgt bei guten Sorten an BaO_2 88—90%, bei weniger guten Sorten, die auch heute noch im Handel sind, 80—83%. Die Hauptverunreinigungen sind Bariumoxyd und Bariumcarbonat.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt, nachdem man das Superoxyd in kalter Salzsäure, der zweckmäßig etwas Phosphorsäure zugesetzt wird, gelöst hat. Man kann die Titration auch in schwefelsaurer Lösung vornehmen (A. Chwala, *Ztschr. anorgan. Chem.* **21**, 589 [1908]). In der Praxis wird nur die Titration mit Permanganat angewendet, obwohl auch die jodometrische Bestimmungsmethode ebenso genaue Resultate gibt; man löst das Peroxyd in verdünnter Salzsäure, fügt Jodkaliumlösung hinzu und titriert das frei gewordene Jod mit Thiosulfatlösung (A. Löb, *Chem.-Ztg. Repert.* **30**, 1275 [1906]).

Bariumsuperoxydhydrat besteht aus weißen, perlmutterglänzenden Schuppen, wenn es aus Bariumhydroxydlösung mit Wasserstoffsuperoxydlösung ausgefällt wird. In 100 Tl. Wasser lösen sich nur 0,168 *g* mit alkalischer Reaktion.

Neben Deutschland sind Frankreich, England und Amerika (nur für Eigenverbrauch) die Produktionsländer von Bariumsuperoxyd. Der Bedarf ist außerordentlich groß gewesen, und es wurden bis 1915 10000 *t* jährlich hergestellt. Durch die Aufnahme der ektrolytischen Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd, bei der direkt 30%iges H_2O_2 erhalten wird, nahm der Verbrauch an Bariumsuperoxyd in den letzten Jahren sehr stark ab, trotzdem der allgemeine Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd stark im Steigen begriffen ist. Erst in allerjüngster Zeit ist es gelungen, den Bariumsuperoxydprozeß wieder wirtschaftlich zu gestalten, nachdem der Weg gefunden wurde, auch das aus BaO_2 hergestellte 3%ige Wasserstoffsuperoxyd zu konzentrieren und ein Produkt herzustellen, welches dem elektrolytischen H_2O_2 vollkommen gleichwertig ist. 1926 betrug die Produktion an BaO_2 in Europa etwa 6000 *t*, in Amerika etwa 1500 *t*. Der bei weitem größte Teil des hergestellten BaO_2 wird für die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, wobei man als Nebenprodukt Blanc fixe erhält. In geringerer Menge findet es Verwendung, mit Aluminiumpulver vermischt, zur Herstellung der in der Aluminothermie benutzten Zündkirschen. *Merck* stellt aus Bariumsuperoxyd Bariumpercarbonat her (*D. R. P.* 178019, 179771, 179826). Für Laboratoriumszwecke benutzt man es zur Herstellung von Sauerstoff. In Verbindung mit Silicium oder Ferrosilicium findet es Verwendung zur Herstellung von Leuchtsätzen (Geka-Werke und Dr. G. Krebs, Offenbach a. M., *D. R. P.* 326761).

13. ***Bariumsulfat***, schwefelsaurer Baryt, Schwerspat, Permanent-, Mineral-, Schnee-, Neuweiß, Blanc fixe, $BaSO_4$. Sämtliches natürlich vorkommende Bariumsulfat geht im Handel unter dem Namen Schwerspat, während das chemisch gefällte Bariumsulfat die Bezeichnung Blanc fixe, Permanentweiß u. s. w. trägt. Der natürliche schwefelsaure Baryt kommt, wie schon früher erwähnt, in Deutschland

in mächtigen Lagern in Westfalen (Meggen), in Thüringen, im Harz, ferner im Odenwald, im Spessart, an den Südhangen des Schwarzwaldes, bei Waldshut, vor. Auch Italien hat bei Albenga im Val Sassina mächtige Lager Auch in Frankreich und in Schottland tritt er auf und wird bergmännisch gewonnen. Dagegen fehlt der Schwerspat in Amerika fast vollständig. Über den Schwerspat-Bergbau und die Schwerspatwirtschaft, ferner über die deutschen Lagerstätten, die Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung von Schwerspat s. E. REDEKER in *Glückauf* **61**, 1358–1365 [1925] und über die Lagerstatten von Schwerspat in Deutschland R. BERTLING, Ztschr. dtsch. geol. Ges., Abt. B, **78**, 32 [1926] Der Schwerspat findet sich an seinen Lagerstellen entweder in großen, rein weißen, rhombisch krystallinen Stücken oder auch in kleineren gelblich oder rötlich gefärbten Brocken Die Aufarbeitung des Naturproduktes geschieht auf rein mechanischem Wege. Die bergmannisch abgebauten und gewonnenen Stücke werden in rein weiße, rötlich oder gelblich gefärbte sortiert. Jede Sorte wird für sich in großen, zementierten Behältern einem starken Wasserstrahl ausgesetzt und fortwährend bewegt, um anhängende Bergart, erdige und tonige Bestandteile wegzuschwemmen. Dann werden die Stücke getrocknet, ev. nochmals sortiert und auf Brechern und weiter auf Kollergängen zerkleinert. Dann kommt das Mahlgut in die Mahlgänge, in denen es 3mal oder noch öfter gemahlen wird, so daß es schließlich ein ganz reines, fast unfühlbares Pulver bildet. Wird gelblicher oder rötlicher Spat vermahlen, so liebt man es, eine Komplementärfarbe, meist etwas Ultramarin, zuzusetzen Eine große Reihe von Verfahren ist ausgearbeitet, um einen möglichst hellen, rein weißen Spat zu erzielen und um weniger weiße Qualitäten zu verbessern. So wurde häufig der Spat auf Rohrmühlen mit Wasser feingemahlen und dann in Setzbottichen („Bleichbottichen") unter Zusatz von Salzsäure mit Preßluft durchgerührt und mit Dampf erhitzt Durch diese Operation wird das im Spat enthaltene Eisen entfernt. Dann wird das Produkt in Drehöfen getrocknet und gemahlen. Eine große Reihe, besonders ausländischer Patente beschäftigt sich mit der Reinigung, Aufhellung und Bleiche von natürlich vorkommendem Schwerspat.

A A. ACKERMANN behandelt nach *F P.* 596 640 Schwerspat zwecks Reinigung und Bleichung mit Flußsaure oder deren Verbindungen, J. B SCHEUER bleicht nach *A. P* 1 452 315 rohen Schwerspat, indem man ihn fein gepulvert mit Oxydationsmitteln erhitzt und die oxydierten Anteile entfernt, K. EBERS bleicht durch Erhitzen mit Schwefelsaure und Fluorcalcium (*F P* 237 268 [1925]), derselbe verbessert nach *F P* 600 847 die Farbe von rohem Schwerspat, indem man ihn mit Flußspat und Salpeter mischt, dann mit Schwefelsaure erhitzt und auswascht, die HANSA PHOSPHAT- UND MINERALMUHLEN G. m. b H in Hamburg behandelt den gemahlenen Schwerspat bei Gegenwart von Wasser mit Chlor, zweckmäßig in statu nascendi, *D. R P* 432 675 bzw K EBERS, *E P* 245 155 [1925] K EBERS brennt weiter Schwerspat, der Kalkstein, Eisen, Mangan u s w enthalt, verwandelt ihn dann mit Wasser in einen Brei, aus dem das $BaSO_4$ durch Sedimentieren und Dekantieren abgeschieden und mit wenig Salzsaure gereinigt wird (*E P.* 246 498 [1926]) Die Soc ANON DES MINES D'OR DU CHATELET bleicht nach *F P* 567 015 fein gepulverten Schwerspat dadurch, daß man ihn mit verdünnter Salzsaure und Schwefelsaure kocht Bei diesem Kochen entsteht ein Schaum, der die Verunreinigungen enthalt und entfernt wird, die NATIONAL PIGMENTS AND CHEMICAL COMPANY bleicht nach *A P* 1 533 779 Schwerspat, indem man ihn mit maßig verdunnter Schwefelsaure und reduzierenden Mitteln, vorzugsweise Eisen, kocht Nach dem *A P* 1 458 161 von I K. AYERS bleicht man Schwerspat durch Behandlung mit verdunnter Schwefelsaure unter Druck Erwahnt sei noch das im *E P* 161 655 von P A MACKAY beschriebene, wohl technisch unbrauchbare Verfahren, wonach Schwerspat in rauchender Schwefelsaure gelost und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefallt wird.

Man hat weiter versucht, dem Schwerspat eine großere Deckkraft zu verleihen, indem man ihn nach A MOFFATT (*D R P* 250 092) mit Natriumsulfat zusammenschmilzt und aus der abgekuhlten Schmelze das Sulfat durch Wasser in feinst verteilter Form wieder abscheidet

Der natürliche Schwerspat wird in feinster Mahlung in ganz bedeutenden Mengen gebraucht, u. zw. dient er als Grundlage und als Verschnittmittel für eine große Reihe von Erd-, Pigment- und Druckfarben. Im Gegensatz zum künstlich hergestellten Bariumsulfat (Blanc fixe), dessen Deckkraft auch schon nicht besonders groß ist, ist die des Schwerspats außerordentlich gering. Aus diesem Grunde wird auch der Hauptwert einer Prufung auf die Feinheit des Materials gelegt Diese stellt man durch Aufstreichen auf eine Glasplatte mit einem Horn- oder

Stahlspatel fest. Eventuell befeuchtet man eine Probe auf einer Glastafel mit Terpentinöl, da dann auch die Farbe des Spats einigermaßen einwandfrei gut beurteilt werden kann. Ein Gehalt an Bariumcarbonat, Gips, Kreide u. s. w. wird auf dem üblichen Analysenwege festgestellt.

Der künstliche schwefelsaure Baryt, welcher aus Bariumverbindungen und Schwefelsäure hergestellt wird, führt fast allgemein heute die Bezeichnung Blanc fixe Es wird entweder als Hauptprodukt oder als Nebenprodukt in der Wasserstoffsuperoxydfabrikation hergestellt, je nach seinem Verwendungszweck. Große Mengen an Blanc fixe verbraucht die Papierindustrie, einmal als Streichmaterial für Kunstdruck-, Chromo- und Buntpapiere und andererseits als Füllmaterial für Schreib- und Packpapiere und helle Pappen. Das für Streichzwecke benutzte Blanc fixe muß außerordentlich rein sein, weswegen das Material aus der Wasserstoffsuperoxydfabrikation nicht verwendet werden kann, da dieses stets kleine Kohlepartikelchen enthalt, welche beim Streichen zerrieben werden und auf dem Papier dunkle Streifen geben. Das als Hauptprodukt hergestellte Blanc fixe wird aus Bariumsulfid, Bariumcarbonat oder aus Witherit hergestellt. Wie schon früher geschildert, wird das Sulfid in eine Bariumchloridlösung übergeführt. Man filtriert durch eine Filterpresse, wodurch alle unlöslichen Verunreinigungen entfernt werden. In sog. Fällbottichen wird nun die Bariumchloridlösung unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen mit Schwefelsaure ausgefallt. Man kann auch Glaubersalz oder Magnesiumsulfatlösungen nehmen. Man wird, je nach Verwendung des Fällungsmittels, je nach Konzentration der angewendeten Schwefelsäure und nach der angewendeten Temperatur und der Schnelligkeit des Rührens in der Korngröße verschiedenartige Niederschläge von Bariumsulfat erhalten. So ist der mit freier Säure erhaltene Niederschlag ziemlich grobkörnig, setzt sich schnell und vollkommen zu Boden und ergibt ein spezifisch schweres Produkt im Gegensatz zu dem aus Salzen erhaltenen Material, welches feinkörnig ist, sich schwer filtrieren läßt, viel Wasser absorbiert und daher spezifisch leichter ist Dieses Blanc fixe hat eine großere Deckkraft, weswegen es für bestimmte Zwecke größte Bedeutung hat. Nimmt man die Umsetzung von Bariumchlorid mit freier Schwefelsaure vor, so wird man einen großen Teil der Salzsäure jedesmal wiedergewinnen, die man zum Losen neuer Mengen von Schwefelbarium verwendet. Die Ablaugen, die Kochsalz und Magnesiumchlorid enthalten, sind dagegen wertlos. Von großer Wichtigkeit ist bei der Herstellung von Blanc fixe, daß dieses sorgfältigst mit Wasser ausgewaschen wird, damit jede Spur freier Säure entfernt wird. Ebenfalls muß das zum Ausspülen verwendete Wasser rein sein, da sonst die Farbenreinheit des fertigen Produktes leiden kann

Die Herstellung des Blanc fixe aus Bariumcarbonat bzw Witherit weicht von der beschriebenen Methode nicht ab. Wirtschaftlicher ist ganz ohne Zweifel das Verfahren zur Herstellung aus Bariumsulfid, da das Carbonat ein Veredelungsprodukt des Sulfids ist. Dagegen hat die Verwendung von Carbonat große Vorteile in kleineren Betrieben, wo die Vernichtung oder Aufarbeitung von Schwefelwasserstoff nicht in Frage kommt

Wie schon gesagt, ist das bei der Wasserstoffsuperoxydfabrikation anfallende Blanc fixe nicht rein und kann nur für bestimmte Zwecke verwendet werden. Es wird durch Umsetzung von Bariumsuperoxyd mit Schwefelsäure hergestellt.

Nach B LAPORTE LTD und E ALCOCK, Luton, England, *A P* 1 587 450 [1925] wird BaO_2 mit Phosphorsaure behandelt, vom gebildeten H_2O_2 getrennt, das Bariumphosphat in weiteren Mengen Phosphorsaure gelost, von den Verunreinigungen abfiltriert und dann mit Schwefelsaure ausgefallt Die Phosphorsaure soll zum großen Teil wiedergewonnen werden und fur die Behandlung neuer Mengen von Bariumsuperoxyd gebraucht werden

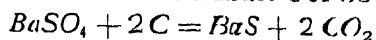
J MICHAEL & CO wollen nach *D R P.* 394 130 die Herstellung von Blanc fixe aus BaS mit der gleichzeitigen Gewinnung von Natriumthiosulfat verbinden, indem sie zu einer BaS-Losung Natriumsulfat und Natriumsulfit hinzufügen und schweflige Saure bis zur sauren Reaktion einleiten, wodurch selbst bei Gegenwart von Eisen rein weißes Blanc fixe erhalten wird

Blanc fixe kommt in Teigform oder in Pulver in den Handel. Die Teigform wird hauptsächlich in der Papierindustrie verwendet und wird mit einem Wassergehalt von 25—35% versendet. Ein zu großer Trockengehalt ist für die Weiterverwendung nicht vorteilhaft, da die Deckfähigkeit leidet und das Material schwerer gleichmäßig zu erhalten ist. Eine Prüfung auf Reinheit der weißen Farbe kann man vornehmen, indem man das Blanc fixe mit einer 2%igen Leimlösung mischt und Anstriche auf Papier anfertigt. Diese müssen rein weiß erscheinen und fest an dem Papier haften. Ist das nicht der Fall, so war das Blanc fixe nicht feinkörnig genug oder enthielt noch Säure

Bariumsulfat ist ein rein weißes, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver und in Wasser und Säuren praktisch unlöslich. 1 *l* Wasser löst bei 18° 2,3 *mg* künstliches Bariumsulfat, *konz.* Schwefelsäure löst geringe Mengen auf. Es kann aus geschmolzenem Natriumsulfat oder Bariumchlorid umkrystallisiert werden (H. C. COOPER und T. S. FULLER, *Journ. Amer. chem. Soc.* 33, 845 [1911]). Durch geeignete Behandlung kann man dem Bariumsulfat Radioaktivität verleihen (B. VON LENGJEL, *B.* **33**, 1237 [1900]). *D* bei 17° 4,4697 (natürliches $BaSO_4$), 4,53 (künstliches $BaSO_4$). Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Bariumsulfat und verflüchtigt sich vollständig. Über ein angeblich kolloidales Präparat s. J. L. SACHER, *Chem.-Ztg.* **35**, 1447 [1911]. Beim Glühen mit Kohle wird es zu Bariumsulfid reduziert. Gegen Licht, Wärme und chemische Einflüsse jeder Art, insbesondere gegen Schwefelwasserstoff, ist es völlig indifferent, daher der Name Permanentweiß.

Seine ausgedehnteste Verwendung findet Bariumsulfat in Teigform in der Tapeten-, Buntpapier- und Kartonfabrikation Hier erzeugt es ohne Zusatz von Kalk u. s. w. beim Bürsten einen sonst unerreichbaren Satinglanz, welcher der Feuchtigkeit widersteht. Für photographische Papiere wird es verwendet, um ihre Unebenheiten zu verdecken. Als Anstrichfarbe kommt es für sich allein weniger in Frage, weil die Deckkraft anderen Farben gegenüber nachsteht Es soll aber erwähnt werden, daß die Lithopone (s. Zinkfarben) ein Gemisch oder eine Komplexverbindung aus $BaSO_4$ und ZnS ist Dagegen wird Blanc fixe in ganz beträchtlichen Mengen zum Verschneiden von Farben, wie Chromgrün, Berlinerblau, von Blei- und Zinkweiß und auch als Basis für hellgetönte Farben verwendet, wozu es sich, seines reinen Weiß und seiner Unveränderlichkeit wegen ganz besonders eignet. Nach C. A. F. MEISSNER (*D. R. P.* 4626 und *Dingler* **232**, 188 [1878]) soll man ein für Ölfarben geeignetes Blanc fixe erhalten, wenn man das durch Fällung mit Sulfaten erhaltene Produkt stark glüht, mit kaltem Wasser abschreckt, dann wieder trocknet und mahlt Sehr groß ist die Verwendung von Schwerspat und Blanc fixe in der Lackfarbenfabrikation aus Teerfarbstoffen In diesem Falle ist das Bariumsulfat kein Verschnittmittel, sondern ist für die Erzielung des optischen und maltechnischen Effekts nötig. Schwerspat wird ferner noch bei der Fabrikation von künstlichem Elfenbein und Kautschukwaren u. a. m. verwendet Chemisch reines Bariumsulfat dient in der Medizin dazu, den Darm durch Einwirkung von Röntgenstrahlen sichtbar zu machen *Bayer* verwendet nach *D. R. P.* 101 152 Bariumsulfat als Grundlage für Pflanzenschutzmittel In Italien wird der Gorgonzolakäse mit einer dicken Kruste von Schwerspat versehen (E ASBRAND, *Chem.-Ztg.* **34**, 1324 [1910]).

14. Bariumsulfid, *BaS*, Schwefelbarium, Barium sulfuratum Wenn man Schwerspat mit Kohle erhitzt, wird er bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zu Bariumsulfid reduziert. Die Reaktion verläuft bei 600 - 800° nach der Gleichung.

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$

Bei höherer Temperatur wirken 4 *C* auf 1 *Mol.* Spat ein, und es entsteht Kohlenoxyd. Zur Durchführung des Prozesses ist es unbedingt nötig, den Schwerspat mit der Kohle in innigste Berührung zu bringen Früher pflegte man deshalb die feinst gemahlenen Substanzen mit Teer, Asphalt oder Petrolkoks zu mengen und

aus der plastischen Masse Ziegel zu formen, die in Schachtofen erhitzt wurden. Jetzt wird der gebrochene Spat mit 30—37% geschleuderter Steinkohle und mit Wasser in Rohrmühlen feinst gemahlen. Dann gelangt die Masse in Form eines dicken Breies zur Reduktion in einen Drehrohrbrennofen, wie er in der Zementfabrikation benutzt wird Eine amerikanische Anlage beschreibt O. NAGEL (*Chem.-Ztg.* **25**, 617 [1913]) Auch über den Prozeß zur Herstellung von Bariumsulfid ist eine ganze Reihe neuer Darstellungsverfahren und Abänderungen patentiert worden.

F M MEYER erreicht nach *D. R. P.* 284398 eine ununterbrochene Darstellung, indem er das Gemisch von Spat und Kohle in einen Drehrohrofen von derselben Seite wie die Brenngase einführt, so daß Reduktionsgut und Feuergase sich in gleicher Richtung bewegen Die METALLBANK und METALLURGISCHE GESELLSCHAFT A-G bringen nach *D. R. P.* 307612 das Gemisch von Spat und Kohle vor der Einfuhrung in die Drehrohrtrommel in kornige, kugelige oder ahnliche, kleingestückte Form R VON ZELEFSKY bereitet nach *D. R P.* 343734 spathaltige Blenden oder Erze auf, indem er die Reduktion unter Luftabschluß vornimmt und nach der Reduktion erst mit Wasser und dann mit Säuren auslaugt L. LOWENSTEIN, *D. R. P.* 374976 uud 375871, reduziert Spat in elektrisch geheizten Drehrohröfen und bewegt die Reduktionsmischung moglichst gleichmaßig durch mechanische Mittel durch den Ofen P KIRCHEISEN, Hönningen, *D. R P.* 397902, will Schwerspat mit Kohle in Flammofen reduzieren, indem er mehrere Flammofen hintereinander oder ubereinander schaltet(!!) und die Gesamtheit dieser Ofen entweder wie einen Ofen betreibt, indem man das Ofengut von der Beschickungsstelle durch die einzelnen Ofen hindurch bis in den ersten Ofen fordert oder jeden einzelnen Ofen fur sich beschickt und zur Fertigstellung des *BaS* benutzt, wobei jeder Ofen mit der Abhitze aus den Gasen des Vorofens geheizt wird unter Zuführung der erforderlichen Luftmengen. Ferner C DEGUIDE, *F P.* 592805 [1924], G RICHARDSON, *E P.* 255167 [1925] und F. LICHTENBERGER, K FLOR und SALZWERK HEILBRONN A.-G , *E. P.* 251942 [1926]

Eine zusammenfassende Literatur uber Bariumsulfid gibt R. HASSARD in der *Rev. Chim. ind.* **34**, 14, 46, 78, 111, 148 [1925] und über die Fabrikation und Ofen W. HIRSCHEL, *Chem-Ztg.* **50**, 692 [1926].

Das in einem modernen Drehrohrofen hergestellte Produkt, welches schwarzgrau aussieht, enthält etwa 70% wasserlösliches Bariumsulfid, 20—25% säurelösliche Anteile (Carbonat und Silicat) und 5% Rückstand. Es wird in Auslaugekasten gebracht, wie sie in der LEBLANC-Soda-Industrie üblich sind, und systematisch mit heißem Wasser ausgelaugt (O. NAGEL, *Journ. Ind. engin. Chem.* **2**, 341 [1900], *Chem.-Ztg. Rep.* **34**, 510 [1910], *Ztschr. angew. Chem.* **25**, 617 [1913]). Die gelbe Lauge wird ohne weitere Reinigung auf andere Bariumverbindungen, meist $BaCO_3$ (s. S. 105), verarbeitet. Der saurelösliche Teil des Rückstandes wird in Bariumchlorid übergeführt

Die Darstellung von Schwefelbarium in Retortenöfen oder in Schachtöfen hat kein praktisches Interesse. Auch die Herstellung in elektrischen Öfen wird wegen des Kostenpunktes im allgemeinen nicht in Frage kommen

Es soll noch das *D. R P* 255029 von *Griesheim* erwahnt werden Nach diesem soll die Reduktion im Schachtofen vorgenommen werden, indem man dem Sulfat so viel Kohle beimengt, daß die abfließende Schmelze einen genugenden Prozentsatz an Kohle aufweist Ferner ist das *D R P.* 256854 der SOC. ITALIANA DEI FORNI ELETRICI und G A. BARBIERI erwahnenswert, die ahnlich, wie bei dem schon genannten BRADLEY-JACOBSschen Verfahren, die Reduktion des Schwerspates im elektrischen Ofen vornehmen Wenn man nach diesem Verfahren dem Gemisch beim Erhitzen ein Sulfid oder ein Oxyd eines Alkalimetalls, eines Erdalkalimetalls oder eines Gemisches beider zusetzt, so erhält man fast nur Bariumoxyd und Bariumsulfid, dagegen sehr wenige unlosliche Bestandteile Eine ganze Reihe Patente behandeln die Weiterverarbeitung des Reduktionsgutes auf Bariumverbindungen. F SCHURMANN, *D R P.* 372574, reinigt die Losung des technischen Produktes vom gelosten *FeS* behufs Herstellung von Lithopone, indem er geringe Mengen Barythydratlosung zusetzt, zum Sieden erhitzt und etwas mehr als die auf das zugesetzte Barythydrat berechnete Menge Kaliumsulfatlosung hinzusetzt Die CHEMISCHE FABRIK GRUNAU LANDSHOFF & MEYER A-G, *D. R P* 411529 und 414970, enteisent die Schwefelbariumlosung durch Behandlung mit Zink oder Eisen. BAENSCH und BEHRENS, *D R P.* 422072, laugen Rohschwefelbarium in einem eine Schnecke mit Ruhr- und Transportflugeln aufweisenden Lösetrog nach dem Gegenstromprinzip auf

Bariumsulfid ist eine pulverig graue, lockere Masse, die an der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht und sich oxydiert. Aus der wasserigen Lösung scheiden sich je nach der Konzentration $Ba(OH)_2$ oder Doppelsalze von $Ba(OH)_2$ und $Ba(SH)_2$ ab. Vgl. darüber Bariumhydroxyd, S. 115, sowie besonders E TERRES und K. BRÜCKNER, *Ztschr. Elektrochem.* **26**, 1 [1920] Bariumsulfid wird fast ausschließlich zur Weiterverarbeitung auf andere Verbindungen hergestellt (Blanc fixe, Lithopone,

Bariumcarbonat u. s w). Die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT A. G, *D R. P.* 347 694, verwendet es zur Herstellung von Schwefeldioxyd. *Bayer, E. P.* 177 027, *F. P.* 534 188, führen es in Bariumpolysulfid über, welches in roher Form als Pflanzenschutzmittel verwendet wird RHENANIA VEREIN CHEM FABRIK A G., *D. R. P.* 356 287, verwendet es zur Herstellung von Schwefel, Soda und Natriumhydroxyd. Auch THE SHERWIN WILLIAMS COMPANY, Cleveland, *A. P.* 1 578 520, 1 578 521, 1 578 522, verwendet aus Schwefelbarium hergestelltes Polysulfid als insektentötendes Mittel. Ferner dient es zum Enthaaren von Hauten und wurde zur Entzuckerung von Melasse vorgeschlagen, in der gerichtlichen Analyse zur Entwicklung von reinem, arsenfreiem Schwefelwasserstoff.

Literatur: R HAZARD, *Rev. Chim ind* **34**, 14 ff. – W. HIRZEL, Die Fabrikation von Schwefelbarium, *Chem.-Ztg.* **50**, 692.

15. Bariumsuperoxyd s. unter Bariumoxyde.

16. Bariumthiosulfat, unterschwefligsaures Barium, $BaS_2O_3 \cdot H_2O$, entsteht aus Bariumsulfid bei Luftzutritt, s. auch S. 115, *D. R. P.* 415 897 (*Griesheim*) Man kann es auch aus Bariumsulfid erhalten, indem man eine Lösung von 24,4 Tl. zu einer heißen Lösung von 24,8 Tl. Natriumthiosulfat in 100 Tl. Wasser zufügt. Die Substanz fallt als weißer Niederschlag aus, der sich erst in 624 Tl. Wasser bei Zimmertemperatur löst (M POLONOVSKY, *Bull Soc. chim France* [4] **31**, 806 [1922]). Bariumthiosulfat wird als Urtitersubstanz für die Jodometrie empfohlen (R. T. MILTON und J C. CHORLEY, *Journ chem. Soc. London* **67**, 315 [1895]). E. LEVINSTEIN verwendet nach *A. P.* 1 406 197 Bariumthiosulfat zum Vulkanisieren von Kautschuk.

17. Von sonstigen, in geringen Mengen gebrauchten Bariumsalzen sei noch das Bariumsalicylat, das mit Xanthinderivaten leicht losliche Doppelsalze bildet, und das Theobrominbarium, das sich mit Natriumsalicylat zu einem Doppelsalz vereinigt (*Agfa, D. R. P.* 168 293 bzw. 164 424), genannt Diese Korper finden in der Therapie als Diuretica und blutdrucksteigernde Mittel Verwendung. Ferner sei an das Bariumplatincyanür erinnert, das zu Fluorescenzschirmen fur Rontgenstrahlen gebraucht wird (J. M. EDER und E. VALENTA, *Chemische Ind* **19**, 230 [1896])

Wie schon erwahnt, ist die Lithopone ein Gemisch von Bariumsulfat und Zinksulfid, soll aber unter Zinkverbindungen behandelt werden.

Statistisches. Bariumverbindungen werden in Deutschland zur Hauptsache von 5 Fabriken hergestellt, u. zw RHENANIA-KUNHEIM, Berlin, HARKORTSCHE BERGWERKE UND CHEM FABRIKEN A G., Haspe, *I. G* FARBENINDUSTRIE, Frankfurt a M., TRAINE & HELLMERS, Koln-Dellbruck, CHEMISCHE FABRIK COSWIG, G M B H, Coswig-Anhalt Folgende weitere Firmen in Europa stellen diese Produkte her B. LAPORTE LTD, Luton, SOC DE VEDRIN, Vedrin (Belgien), L'AIR LIQUIDE, Paris In den letzten Jahren haben auch verschiedene amerikanische Firmen die Produktion von Bariumverbindungen aufgenommen, nachdem man dort gewisse Schwerspatlager aufgeschlossen hat

Walter Mau und *G Cohn*

a) Deutschland

	Pos 283 Bariumchlorid				Pos 304 Bariumnitrat				Pos 317E Kunstl Bariumcarbonat[1]		Pos 325 Barytweiß			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 RM	dz	1000 RM	dz	1000 RM	dz	1000 RM	dz	1000 RM	dz	1000 RM	dz	1000 RM
1922	2115		26 494		–		5671				270		36 212	
1923	4361	53	29 280	732	–	–	3893	260			113	2	39 101	774
1924	2411	29	33 070	647	105	7	4491	225			2	0	36 108	740
1925	102	1	58 305	865	–	–	9180	418	39 597[2]	379[2]			50 805	1061
1926	–	–	63 996	996	–	–	9311	413	145 538	1451			79 110	1567
1927	–	–	30 020	452	62	3	9026	423	92 670	1064			78 062	1159

b) England

Barytes, ground, including Blanc Fixe

	Einfuhr		Ausfuhr	
	cwts	£	cwts	£
1921	294 467	88 333	9 277	5 741
1922	586 563	135 073	65 658	36 928
1923	711 987	173 485	76 639	35 041
1924	723 355	180 356	55 012	26 796
1925	852 406	203 787	67 552	28 578
1926	768 521	181 575	62 225	23 902

[1] Keine Einfuhr. – [2] Fur die Zeit Oktober–Dezember 1925

	Barytes, not ground				Binoxide (Peroxide)				Other Sorts Barium Compounds (excluding natural Sulphate of Barium)			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	to	£	to	£	to	£	to	£	to	£	to	£
1921	875	6884	30	324	520	28 911	100	7 771	918	9 386	534	11 195
1922	4929	9039	1127	8 052	991	49 695	294	21 740	367	6 406	2695	27 472
1923	1497	3308	1422	6 882	442	20 816	394	21 843	849	12 762	3833	31 821
1924	2931	6351	2764	13 236	401	14 475	632	28 316	736	9 821	5218	35 244
1925	2259	3138	1634	7 163	306	10 309	310	12 738	2482	21 485	3131	20 517
1926	704	2553	1068	5 394	125	3 614	150	5 374	3130	31 255	2553	15 795

c) Frankreich

	Bioxyde de barium				Carbonate de baryte précipité				Nitrate de baryte			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 Fr	*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr.
1921	524	183	1436	574	15 831	760	283	19	10	2	49	11
1922	67	24	3929	1385	52 264	2834	103	7	154	18	12	3
1923	113	40	5754	2175	27 183	1943	63	4	444	89	37	9
1924	224	80	3813	1789	49 320	3773	82	9	684	161	31	10
1925	–	–	370	161	30 397	1658	396	34	1 102	254	24	7
1926	–	–	2966	1297	27 093	1578	1252	118	319	128	30	18

	Chlorure de barium				Sulfate de baryte précipité				Sulfate de baryte pur, sec ou gélatinuxe			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 Fr	*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr
1921	8 292	534	8 543	654	4725	218	4 784	283	13	2	213	170
1922	22 964	1333	8 427	895	6488	343	8 302	423	16	3	96	108
1923	27 569	2482	8 326	941	4796	370	14 951	807	31	13	1555	1882
1924	27 694	2586	9 247	1258	5880	460	7 456	950	–	–	682	998
1925	23 383	1802	9 875	1121	5018	472	6 959	883	178	14	538	241
1926	40 454	3905	12 335	1569	7132	909	5 845	853	3	–	13	5

Sulfure de barium

	Einfuhr		Ausfuhr			Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 Fr	*dz*	1000 Fr		*dz*	1000 Fr	*dz*	1000 Fr
1921	5356	205	8	3	1924	691	42	4	–
1922	9830	325	48	2	1925	21	10	28	1
1923	8504	334	98	4	1926	58	11	31	7

d) Italien

	Barite (idrato di bario) cristallizzata				Barite (idrato di bario) fusa o deacquificata			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L
1922	–	–	52	5,2	–	–	–	–
1923	–	–	501	49,7	–	–	1942	107,2
1924	101	17,5	18	2,4	–	–	362	12,5
1925	130	20,5	40	21,0	–	–	51	2,6
1926	103	13,1	–	–	–	–	2	0,3

	Ossido di bario (ossido e biossido)				Carbonate di bario			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L
1922	1 025	336,5	–	–	–	–	3	1,0
1923	1 680	662,7	–	–	204	51,2	52	16,7
1924	2 017	766,4	–	–	145	13,2	23	1,7
1925	3 902	1 362,0	20	6,9	597	64,9	–	–
1926	3 158	1 013,7	2	0,5	759	63,4	–	–

	Clorure di bario				Nitrato di bario e di stronzio			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L
1922	1 117	175,4	261	46,0	336	155,8	54	16,8
1923	5 965	938,6	299	67,3	242	73,8	560	129,9
1924	5 154	765,1	207	38,3	202	71,5	–	–
1925	5 706	751,3	52	11,2	228	73,3	2	1,3
1926	6 771	734,2	24	5,9	126	48,8	1	0,7

	Solfato di bario				Solfuro di bario			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 L	*dz*	1000 L	*dz*	1000 L.	*dz*	1000 L
1922	9 459	1 258,2	5 414	247,5	162	14,7	2	0,2
1923	8 478	977,9	30 095	1 284,5	26	4,7	–	–
1924	8 283	732,5	53 338	2 378,1	35	6,8	–	–
1925	7 703	784,7	58 738	2 940,8	–	–	73	30,3
1926	10 813	1 124,1	70 765	3 609,0	3	0,9	–	–

e) Vereinigte Staaten von Amerika

Barium compounds (Einfuhr)

	Pounds	$		Pounds	$
1922	3 854 736[1]	148 235	1925	20 111 707	297 945
1923	7 954 717	298 737	1926	24 477 332	313 914
1924	14 049 906	353 628	1927	14 648 841	239 106

[1] Seit 22 September 1922

f) Belgien.

	Chlorure de barium				Sulfures de barium				Blanc de baryte			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 Fr	*t*	1000 Fr	*t*	1000 Fr	*t*	1000 Fr	*t*	1000 Fr	*t*	1000 Fr
1925	871,1	1077,5	3014,5	2492,9	0,4	2,2	699,1	573,7	1644,6	1383,1	37,0	75,3
1926	588,3	976,8	5117,5	5438,0	0,2	0,9	50,9	94,7	1392,8	1868,1	28,5	54,3
1927	496,5	1061	5912,6	7327,0	0,4	5	–	–	2108,1	2181	41,0	98,0

g) Canada

	Barytes		Peroxide of Barium, for use in the manufacture of peroxide of hydrogen	
	Einfuhr		Einfuhr	
	Cwts	$	Lb	$
Fiskaljahr 1923/24	51 405	55 369	131 124	20 150
„ 1924/25	45 110	48 439	75 359	9 259
„ 1925/26	47 667	49 054	50 450	6 252
„ 1926/27	47 833	47 022	71 496	3 217

Schaub

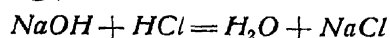
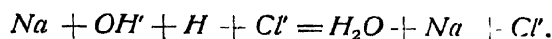
Bärlappsamen s. Lycopodium.

Barol ist ein gekupfertes, fette Ole enthaltendes Carbolineum, das zur Holzkonservierung dient.

Basen sind Verbindungen, welche in Lósung das Hydroxylion OH' abspalten Sie bilden mit Säuren Salze, indem sich das Hydroxylion mit dem Wasserstoffion der Sauren zu Wasser vereinigt, z B.

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl$$

oder genauer

$$Na + OH' + H + Cl' = H_2O + Na + Cl'.$$

Die Losung einer Base ist umso starker „alkalisch", je großer die Konzentration der Hydroxylionen ist Ein absolutes Maß fur die Starke einer Base stellt die Affinitatskonstante (s Bd. I, 180) dar.

K. Arndt

Basica (DR. V KLOPFER, Dresden) — nach RAGNAR BERG —, eine Mischung der Mineralstoffe aus Gemusen und Früchten, zur Alkalisierung der Gewebsflussigkeit Basicazucker enthält neben 97% Zucker 2% obiger Mineralstoffe und 1% Eiweiß und Vitamine

Dohrn

Basische Farbstoffe sind Salze künstlicher, organischer Farbstoffbasen, meistens salzsaure, aber auch essigsaure (z B Rosanilin) oder oxalsaure (z B Malachitgrun) oder schwefelsaure (z. B Brillantgrun) oder auch Zinkchloriddoppelsalze (z. B Methylenblau, Naphtholblau). Sie sind leicht loslich in Wasser und Alkohol Alkalien, auch kohlensaure, scheiden aus ihrer Lösung die freien Farbbasen ab Diese sind etwas in Alkohol, leicht in Fettsauren loslich und dienen dann zum Farben von Fetten, Olen, Firnissen, Lacken u s w Die in Acetin gelosten Basen verwendet man im Baumwolldruck Die basischen Farbstoffe liefern auf tannierter Baumwolle kräftige und reine Tone, sind im allgemeinen ziemlich waschecht, aber abgesehen von Safranin, Methylenblau und Echtblau wenig lichtecht und auch mäßig alkali-, säure-, chlor- und reibecht.

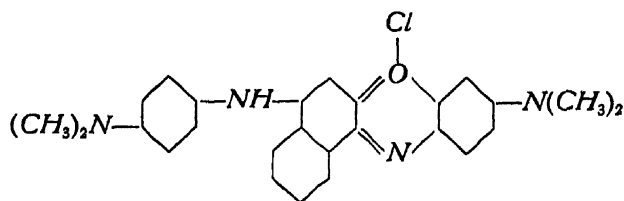
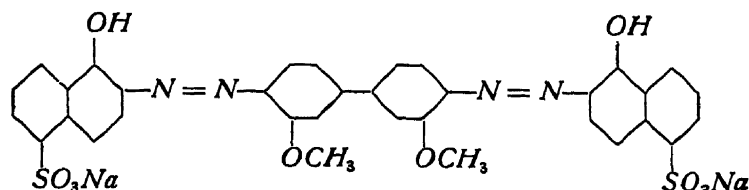
Ristenpart

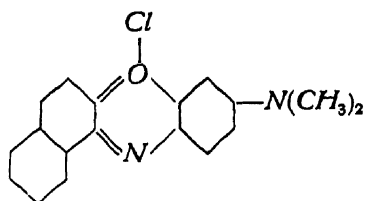
Bassorin s. Gummiarten.

Batikdruck s Druckerei.

Batteriekohlen s. Elektroden.

Bäuchen s. Beuchen.

Baumwollblau BB (*I. G.*) basischer Oxazinfarbstoff, 1889 von M. HOFFMANN und A. WEINBERG dargestellt nach den *D. R. P.* 56722 oder 61662 durch Kondensation von Neublau R mit Dimethyl-p-phenylendiamin (*Friedländer* **3**, 374 bzw. 375); mäßig echt.

Baumwollblau 3 G (*Ciba*) ist der 1885 von DUISBERG entdeckte substantive Disazofarbstoff aus Dianisidin und 2 *Mol.* 1-Naphthol-5-sulfosäure. *D. R. P* 38802 (*Friedländer* **1**, 488). Graues Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt ein billiges, bis auf die Säureechtheit sehr wenig echtes Blau auf Baumwolle; durch Nachkupfern echter.

Baumwollblau N (*Ciba*) ist gleich Benzoazurin G (*I. G.*).

Baumwollblau R extra konz. (*I. G.*), basischer Oxazinfarbstoff, 1879 von MELDOLA hergestellt. Zur Darstellung erhitzt man 1 Tl. β-Naphthol mit 1 Tl. salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 4½ Tl. Alkohol am Rückflußkühler Nach stürmischem Reaktionsverlauf krystallisiert aus der violetten Lösung beim Erkalten der Farbstoff in messingglänzenden, blauschwarzen Nadeln aus (*Möhlau-Bucherer* 256). Auch als Zinkchloriddoppelsalz im Handel. Färbt tannierte Baumwolle in Indigotonen, aber ganz alkaliunecht und auch nicht lichtecht. Sehr deckkräftig. *Ristenpart*

Baumwollbraun A, N (*I. G*) 1887, substantiver Tetrakisazofarbstoff, dargestellt nach den *D. R. P.* 44954 und 49138 durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen aus Diaminen auf Chrysoidine, billiges Braun auf Baumwolle, deren geringe Echtheit durch Diazotieren und Entwickeln sowie durch Kuppeln mit Nitrazol gehoben wird. Baumwollbraun RN, RVN (*I. G*) entsprechen Benzochrombraun G. *Ristenpart.*

Baumwollbrillantblau 8 B (*Geigy*) ist gleich Betaminblau. *Ristenpart.*

Baumwollbrillantgelb G (*Geigy*), saurer Azofarbstoff, färbt Wolle und Seide gut gleich, auch Baumwolle (ähnlich wie Betaminblau). *Ristenpart.*

Baumwolle ist die weiße flaumige Substanz, welche die Samen verschiedener Arten der Baumwollpflanze umgibt; sie gehört zu den ältesten Gespinstfasern und war schon neben Flachs und Seide in China und Ostindien mindestens 2 Jahrtausende vor unserer Zeitrechnung bekannt und im Gebrauch.

Im 5 Jahrhundert v Chr war sie in Ägypten bereits in Verwendung, wie HERODOT berichtet und auch spätere Verfasser bestätigen Um die gleiche Zeit dürfte sie über Babylon und Kleinasien nach Griechenland und wohl auch nach Rom gedrungen sein, wo man bis dahin nur Leinen und Wolle kannte, denn die Einführung der Seide dürfte kaum vor dem 2. Jahrhundert v. Chr. erfolgt sein Allerdings scheint sie erst um den Anfang unserer Zeitrechnung allgemeiner bekannt geworden zu sein und hat in Europa wohl nur eine untergeordnete Rolle gespielt, sie verschwand großenteils während der Wirren der Völkerwanderung. Die in Persien und Arabien bestehende Baumwollkultur wurde später durch die Mauren nach Spanien gebracht; doch wurde der größte Teil der Baumwolle, die im Mittelalter in Europa wohl bekannt war, aus Ostindien über Venedig importiert Trotzdem sich in Deutschland und den Niederlanden der Baumwollhandel bedeutend entwickelte, spielte diese Faser bis zum 18. Jahrhundert gegenüber der Leinen-, Hanf- und Wollfaser nur eine untergeordnete Rolle. Mit dem Rückgang der Bedeutung von Venedig als Einfuhrhafen trat insoweit eine Änderung ein, als die Versorgung Europas vom 16. Jahrhundert an durch die Holländer erfolgte, so daß in

der Zeit von 1650–1740 Amsterdam der Hauptmarkt für Baumwolle war. Die indische Baumwolle sowie die in Indien hergestellten Gewebe bildeten einen wichtigen Einfuhrartikel, dessen Bedeutung um die Mitte des 18. Jahrhunderts durch die Einführung der Druckerei sich erheblich steigerte (s. Druckerei). Die starke Entwicklung dieser Industrie brachte es notwendigerweise mit sich, daß man darauf bedacht war, nicht nur die fertigen Tücher zu bedrucken, sondern selbst das Rohmaterial zu verspinnen und zu verweben, was durch die Ende des 18. bzw. Anfang des 19. Jahrhunderts erfolgten grundlegenden Erfindungen der Spinnmaschine, der mechanischen Webstühle und der Dampfmaschine ermöglicht wurde. Die gleichzeitig gemachten wichtigen Entdeckungen auf chemischem Gebiete, die Sodafabrikation durch LEBLANC und die Chlorbleichung durch BERTHOLLET, sowie die Herstellung des Chlorkalkes durch TENNANT bilden weitere Marksteine in der Geschichte der Baumwollindustrie, die sich von nun an zu einer Weltindustrie entwickelt. Durch ein glückliches Zusammentreffen verschiedener Umstände tritt nun auch Amerika als Lieferant der Baumwollfaser auf, und seit 1790, wo der amerikanische Baumwollhandel einsetzt, hat sich dieser in riesenhafter Weise entwickelt.

Abb. 17. Baumwollpflanze.

Die Baumwollpflanze ist in Amerika einheimisch, die Verwendung der Faser wurde von den spanischen Eroberern bereits vorgefunden. Der genaue Zeitpunkt, wann die Kultur der Pflanze in den Vereinigten Staaten aufgenommen wurde, ist nicht sicher zu ermitteln, 1706 wurde die Baumwolle als Zierpflanze gebaut, 40 Jahre später wurde sie auf Veranlassung von TENCH COXE in Maryland eingeführt, doch war der Export bis 1784 nicht größer als etwa 20 000 Pfd., 1791 schon 200 000 engl. Pfd. In kurzer Zeit aber nimmt von nun an die Baumwollkultur einen solchen Umfang an, daß ihre Entwicklung als lawinenhaft bezeichnet werden darf (s. Statistik) und daß die Baumwolle die wichtigste Textilfaser wird.

Baumwollpflanze: Die Baumwolle ist ein Samenhaar, welches die Haarbekleidung auf den Samen der Pflanzen der Gattung *Gossypium* aus der Familie der *Malvaceen* bildet. Sowohl Länge wie Breite bzw. Dicke, Farbe u. s. w. können weitgehende Unterschiede zeigen, welche für die verschiedenen Baumwollarten charakteristisch sind und in weitgehendem Maße ihren Handelswert bedingen.

Die Baumwollpflanze wächst busch- oder baumförmig (herbaceum oder arboreum); erstere wird hauptsächlich in Amerika angepflanzt. Die amerikanischen Baum-

wollsorten lassen sich auf die 2 Hauptarten· G. barbadense L. und G. hirsutum L. zurückführen, während die indischen Baumwollarten fast sämtlich von G. herbaceum abzuleiten sind.

1. Gossypium barbadense L. bildet ein strauchartiges Gewächs von 1,5—4 *m* Höhe mit rotpunktierten gelben Blüten (bei der JUMEL-Baumwolle weiß), welche später Samenkapseln liefern mit 6—10 Samenkörnern pro Abteilung. Die Faser ist sehr gleichmäßig und leicht entfernbar, weiß, weich und glänzend, mitunter gelblich (ägyptische Baumwolle, Mako). Die Samenkerne sind schwarz oder dunkelbraun und mit fest anhaftendem Staub bedeckt. Diese Spezies liefert die wegen ihrer Länge hochgeschätzte Sea-Island-Baumwolle und wird bei Neupflanzungen so weit wie angängig gebraucht Von ihr stammt die ägyptische Makobaumwolle, die durch den Ingenieur JUMEL in den Zwanzigerjahren des 19 Jahrhunderts nach Ägypten eingeführt wurde und hauptsächlich für Mercerisierware gebraucht wird, und die in Togo von den Deutschen eingeführte Togo-Sea-Island. Auch die früher vielfach genannte sog Caravonica-Baumwolle dürfte eine Abart bzw. eine Kreuzungsart von G barbadense sein[1]

G. peruvianum kommt mit ihren Abarten der G barbadense ziemlich nahe; die Fasern sind kürzer (30—36 *mm*) und in der Farbe sehr veränderlich, von weiß bis bräunlich, die Samenkerne schwarz, ohne Staub

2. G. hirsutum ist die zweite wichtige faserliefernde Spezies der Baumwollpflanze in Amerika. Die in den Blattwinkeln einzeln stehende Blüte ist weiß, selten rotpunktiert, die Fruchtkapsel verhältnismäßig groß mit grünen oder grauweißen Samenkörnern. Die Behaarung besteht einerseits aus längeren weißen bzw. gelblichen Fasern, die stark anhaften und verhältnismäßig kurz sind (12,5—37,5 *mm*), und andererseits aus kurzen Samenhaaren, die sichtbar werden, sobald die Baumwollhaare entfernt sind

G hirsutum liefert bei weitem den größeren Teil der in den Vereinigten Staaten geernteten Faser, insbesondere in Upland, Louisiana, Texas u. s. w Eine Kreuzung von Sea Island mit Upland ergibt die als Longstaple Upland bekannte Baumwollfaser, die eine große Bedeutung erlangt hat.

3. Die meisten ostindischen Baumwollpflanzen leiten sich ab von G herbaceum. Die Pflanze ist kraut- bzw. strauchartig, je nach dem Klima und der Lage 1—2 *m* hoch, mit gelben, an der Basis rot punktierten Blüten Die meist 3teilige Fruchtkapsel enthält 5—7 Samenkerne pro Abteilung. Die Faser ist meist weiß und glänzend, mitunter auch trüb und gelblich, fest anhaftend und kurz (13—23 *mm*) Nach Entfernung der Baumwollfaser bleibt ein weißer bzw. hellgelblicher Flaum zurück, die Samenkerne sind gelb, niemals schwarz.

G. arboreum L liefert eine der G herbaceum ähnliche, wenn auch etwas längere Faser Die Pflanze erreicht eine Höhe von 4—6 *m* und besitzt rote bzw gelbe Blüten.

Die folgende kleine Zusammenstellung dürfte einen Überblick über das Vorkommen der wichtigsten Baumwollpflanzen bieten

Spezies	Ursprung	Anbau in
Gossypium barbadense L	Antillen	Antillen, Georgien, Südkarolina, Florida, Brasilien, Pernambuco, Ägypten, Fidschiinseln
G peruvianum Cad	Peru	Brasilien, Peru
G hirsutum L	Zentralamerika, Antillen	Nordstaaten der Union, Indien, Siam, China, Persien, Turkestan, Australien, Ostafrika, Südeuropa (Malta).
G herbaceum L	Asien (vielleicht Indien)	China, Indien, Japan, Anam, Siam, Ceylon, Java, Levante, Senegal, Togo, Ägypten, Kleinasien, Malta
G arboreum L.	Indien oder Afrika	Ostindien, China, Südamerika

[1] Vgl HANAUSEK, Mitt des k k. Techn Gewerbemuseums 1910 (September).

Die Einteilung im Handel ist übrigens vom botanischen Ursprung größtenteils unabhängig; die Baumwolle wird einerseits nach dem Ursprungsland (Amerika, Indien, Agypten), andererseits nach der Faserlange gehandelt. Weiter spielen Farbe, Geruch, Weichheit, Feinheit, Glanz, Festigkeit, Elastizität, Reinheit und andere Faktoren mit, die zum Teil nach physikalischen Methoden ermittelt werden konnen (s. später), größtenteils aber Erfahrungssache sind, wie die Kostproben im Weinhandel.

In jeder Hauptgattung (amerikanische, indische u. s. w.) unterscheidet man verschiedene Qualitäten, wie fine, good, fair, middling, ordinary, inferior; außerdem gibt es noch Zwischenstufen. In Hamburg sind die Bezeichnungen A, B, C, D, E, F mit den Zwischenstufen AB, BC, CD, DE, EF üblich. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß diese Klassifizierungen, die rein empirisch erfolgen, nichts Absolutes haben und sogar von einem Handelsort zum andern sich verandern konnen. Sache der Konsumenten ist es, die Qualität auszuwählen, die am besten ihrem Zwecke entspricht.

Anbau der Baumwollpflanze. In den meisten Ländern wird die Baumwollpflanze als einjährige Pflanze angebaut; sie gedeiht nicht über 40⁰ nördlicher bzw. südlicher Breite, doch ist der Anbau erst vom 37. Breitengrade an lohnend. Bedingungen sind weiter mittlere Feuchtigkeit und regelmäßige, ziemlich hohe Temperatur während des Wachstums, trockenes Wetter während der Reife der Fruchtkapsel. Regen ist besonders im Frühjahr beim Keimen notig, kann aber durch Bewässerung ersetzt werden, wie dies in regenarmen Gegenden, Texas, Indien und besonders in Ägypten, Persien und Sudan der Fall ist Vielfach ist die künstliche Düngung eingefuhrt, vor allem nötig sind Phosphorsaure und Kali, erst in zweiter Linie Stickstoff.

Die Beackerung erfolgt im Herbst, mitunter auch erst im Fruhjahr, Ende Februar z. B., und dann kommt die Aussaat. Diese kann entweder von Hand oder in großen Anlagen mit entsprechenden Maschinen erfolgen, man rechnet etwa 18—20 *kg* Samen pro 1 *ha*. Nach 3—5 Tagen erfolgt die Keimung, 3—4 Wochen später erscheint das dritte Blatt, die Pflanze hat dann eine Hohe von 10—12 *cm*, es muß jetzt gelichtet werden (chapping), so daß die stehenbleibenden Pflanzen etwa 45 *cm* Abstand erhalten, damit die Pflanze den zur Entwicklung notigen Raum erhalte Die Blütezeit hängt von der Gegend ab, wahrend sie für Sudtexas bereits in die Mitte des Mai fällt, liegt sie erst im Juli für Nord-Karolina Die einzeln stehenden Blüten sind am ersten Tage weiß- bis cremefarben, sie werden dann dunkler und rotlich und fallen bereits am dritten oder vierten Tage ab unter Hinterlassung eines kleines Fruchtknotens im Kelche Dies ist im dritten Monat der Fall, die Pflanze hat jetzt eine Höhe von etwa 1,20 *m* Das Reifen der Fruchtkapsel erfolgt nun in 1—2 Monaten Die reife Fruchtkapsel, die meist aus 5 Abteilungen besteht, springt auf, wobei die Baumwolle, welche als Samenhaar die Samen umkleidet, herausquillt Der Zeitpunkt der Ernte hängt wesentlich von der Gegend ab, so daß, wahrend in Texas die Ernte bereits Mitte Juli beginnt, sie in Nord-Karolina erst im Oktober anfangt und sich langere Zeit hinziehen kann In Agypten erntet man vom September bis Ende November, in Ostafrika Mitte September bis Mitte Dezember, in China im Oktober, in den tropischen Gegenden (Guyana) von Oktober bis April, da die Regenzeit Ende Dezember eine zweite Blutezeit bedingt

Das Pflucken der Baumwolle ist der wichtigste und schwierigste Punkt, da der richtige Reifezustand abgepaßt werden muß, uberreife Wollen sind weniger gut Nasses Wetter bewirkt leicht Bräunung, zu trockenes Wetter schadet der Elastizität Das Pflucken erfolgt meist von Hand, der Arbeiter zieht die Baumwolle mit den anhängenden Kernen aus den Kapseln, so daß die Kapsel zurückbleibt; in Indien wird die Kapsel wohl auch direkt abgeschnitten, sie muß dann getrocknet und entfernt werden. Es sind auch Maschinen hierfur gebaut worden, angeblich soll sich die Maschine von ANGUS CAMPBELL in Texas vorzuglich bewährt haben

Werden überwinternde Arten angepflanzt, so wird die Staude im zweiten Jahr kurz über dem Boden abgeschnitten; die Ausbeute nimmt aber nach wenigen Jahren ab, und es ist dann eine Neupflanzung vonnoten.

Bezüglich der Ausbeute wäre folgendes zu bemerken. Es ist selbstredend nicht möglich, allgemeingültige Angaben zu machen, da die Ernten je nach Gegend, Klima u. s. w. erheblich schwanken konnen. Eine entwickelte Baumwollpflanze kann in einem ertragreichen Jahr bis zu 1,2 *kg* Baumwolle ergeben, doch fällt der Betrag erheblich in schlechten Jahren. In den Vereinigten Staaten soll im günstigsten Falle 1 *ha* etwa 1 *t* Samen ergeben mit 30% Faser, d. s 300 *kg* Rohbaumwolle, bzw. 200 *kg* entkernte Baumwolle In gereinigtem Zustande soll man bei Upland kaum mehr als 68—113 *kg* pro Acre (0,4 *ha*), bei Sea Island etwa 34—68 *kg* Baumwolle erzeugen konnen, dieser Betrag fällt auf 22—27 *kg* in Indien. Man schätzt, daß in den Vereinigten Staaten in 60% der Baumwollkulturen die Produktionskosten 5—7 Cents pro Pfund betragen, in 10% sind sie geringer als 5 Cents, und in den übrigen 30% steigen sie von 7—12 Cents Bei einem durchschnittlichen Ankaufspreis von 10 Cents pro Pfund kann man den ungefähren Nutzen ersehen. Nach verschiedenen Kalkulationen sollte die Baumwollpflanzung in Ländern mit billiger Arbeitskraft etwa 100—150 M Nutzen pro 1 *ha* ergeben; es ist hierbei aber zu berücksichtigen, daß zahlreiche Einflüsse diese Zahlen verändern können. Hierzu gehören: die Schwankungen in der Ertragfähigkeit des Bodens; die zu trockene oder zu nasse Jahreszeit, die Krankheiten oder Insekten, welche die Kulturen heimsuchen, die Schwankungen der Marktpreise und eine Reihe anderer Faktoren.

Gewinnung der Baumwollfaser. Wie schon mehrfach erwähnt, ist die Baumwollfaser die Haarbekleidung der Samen der Baumwollpflanze. Es dürfte in verschiedener Hinsicht von Interesse sein, die Entwicklung dieser Haare eingehender zu verfolgen, da dieser Vorgang für die Form des Produktes von Bedeutung ist.

Die Baumwollhaare, entstanden durch Wucherung der Oberhautzellen des Samens, sind ursprünglich zylindrisch und dickwandig, im Laufe ihrer Entwicklung strecken sie sich in die Länge unter Abnahme der Wandstärke, wodurch die reife Faser bedeutend dünnwandiger wird, aber immerhin noch zylindrischen Querschnitt behält Der Hohlraum der Faser ist mit Protoplasma angefullt und enthalt ursprunglich außerdem Zucker und adstringierende Substanzen, nach und nach wird der Inhalt immer wasseriger. Beim Reifen trocknet der Zellinhalt mehr und mehr aus, und wenn die Faser aus der aufbrechenden Kapsel herausquillt, ist der Innenkanal so weit eingetrocknet, daß die Faser ihre zylindrische Form nicht mehr beibehält, sondern ihre Seitenwande gewissermaßen zusammenfallen, wodurch die Baumwollfaser die fur sie ganz charakteristische Form eines plattgedruckten, gewundenen Bandes erhalt Mit zunehmender Reife des Samens nimmt auch die Faserbildung ab, und spater gebildete Haare kommen nicht mehr zur vollen Entwicklung. Obgleich diese meist an den Samenkernen sehr fest haften, konnen sie doch mitunter in die Baumwolle hineingeraten Auch zu fruh gepfluckte, unreife Baumwollhaare konnen die reife Baumwolle verunreinigen Diese unreifen Baumwollhaare verhalten sich farberisch anders als die reife Baumwolle, sie werden z. B in der Indigokupe nicht angefarbt und sind bei den Färbern als tote Baumwolle in schlechtem Rufe. Bei guten Baumwollsorten, von Gossypium barbadense z. B,

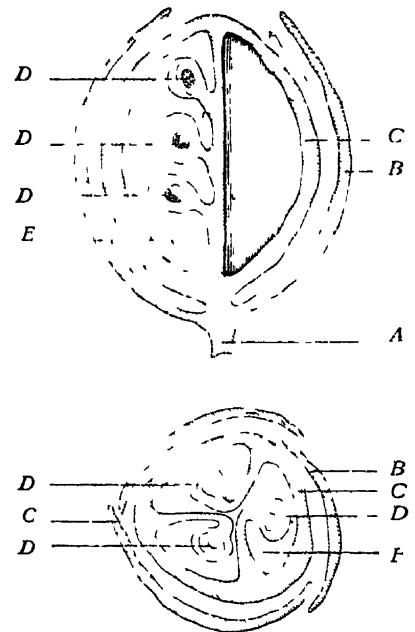



Abb 18 Langs- und Querschnitt einer agyptischen Baumwollkapsel *A* Stiel; *B* Kelch; *C* Kapsel, *D* Samen, *E* Baumwolle.

trifft man sie nicht an, sie sind dagegen häufiger bei den indischen Baumwollarten und treten auch bei den wilden Baumwollarten in erheblichem Maße auf

Die Baumwollfrucht selbst besteht aus einer mehrteiligen Kapsel (3—5 Klappen), in denen sich je nach den Arten 5—10 Samenkerne befinden, die mit dem Samenhaar bedeckt sind und bis zur Reife mit der Kapselwand verbunden bleiben Die Form der Samenkerne und ihre Farbe sowie ihre Anzahl sind von der Art abhangig; eingehendere Angaben wurden bereits oben gemacht Die Samenkapsel ist mit den Baumwollhaaren vollkommen angefüllt; sobald die Reife eintritt, springt sie auf, und die Baumwollhaare quellen heraus. Jetzt ist der Moment der Ernte gekommen, die nicht zu früh, aber auch nicht zu spät erfolgen darf, da sonst durch Überreife das Produkt ungünstig beeinflußt wird.

Die Trennung der Haare von den Samen erfolgt nur in beschränktem Maßstabe von Hand. Das Entkernen oder Egrenieren, wie es genannt wird, erfolgt in den großen Anbaugegenden nur mittels Maschinen Ursprunglich war es die roller-gin, die sich von der indischen charka ableitet und die im Prinzip aus zwei in entgegengesetzter Richtung rotierenden Walzen bestand. Die Fasern werden von den Rollen mitgerissen und dadurch von den Samen getrennt, die zurückbleiben und entfernt werden Die roller-gin dient nur noch in sehr beschränktem Umfange für langstaplige Baumwolle. Meist ist sie durch die bereits 1793 von ELIHU WITHNEY erfundene Messermaschine ersetzt worden, die weit größere Leistung erlaubt

Viel gebraucht wird die Single action Macarthy cotton gin, die hauptsachlich in Indien und Agypten Verwendung findet, wahrend die Amerikaner hauptsachlich die sog. Saw-gin (Sägemaschine [Abb. 19]) gebrauchen Im Prinzip besteht die Saw-gin aus einem mit zahlreichen Sagemessern versehenen Zylinder, der die in einem Fulltrichter mit engem Gitterboden befindlichen Samenkorner bearbeitet. Die Fasern werden mitgerissen und von einem zweiten Bürstenzylinder abgenommen, während die Samenkerne zurückbleiben Eine besondere Ausführungsart, die huller-gins, gestatten auch eine direkte Verarbeitung der Fruchtkapseln, was in gewissen Landern durch die Art der Ernte bedingt ist. Die großten dieser Maschinen, die in England und in den Vereinigten Staaten gebraucht werden, gestatten, bis zu 10 Ballen in 10^{h} zu entkernen, u zw bei einer Umdrehungszahl von 300 Touren in der Minute Es ist nicht ratsam, schneller zu drehen, da die Baumwolle sonst Schaden leidet

Abb 19 Sageentkernmaschine
A Behalter fur die behaarten Samen; *R* Rost, durch welchen die mit Sageblattern versehenen Walzen *B* eingreifen; *E* Burstenwalze zum Abstreichen der entkernten Baumwolle, *L* Fortleitung der Faser durch einen Luftstrom

Die Baumwolle wird nun hydraulisch gepreßt, um ihr Volumen zu vermindern und sie leichter transportfahig zu machen. Die Baumwollballen haben meist fur jede Gegend ein bestimmtes Gewicht und bestimmte Dimensionen, der amerikanische Ballen ist ein Parallelepipedon von 22 Kubikfuß (engl) mit einem Gewicht von 500 Pfund (engl), wovon 6% (30 Pfund) fur die Tara abgehen, die aus Jutetuch mit

Eisenreifen besteht. In gewissen Gegenden herrscht leider beim Verpacken die Gewohnheit, die Baumwolle mit Wasser zu besprengen, um das Gewicht zu erhöhen. Dieser Unsitte könnte natürlich nur durch Konditionieren abgeholfen werden, was für Baumwolle allerdings nicht allgemein üblich ist.

Es bleibt noch kurz die Verwendung der enthaarten Samenkerne zu erwähnen. Diese werden hauptsächlich zur Gewinnung von Öl benutzt. Entweder werden sie direkt mit der Hülse gepreßt oder zunächst enthulst, dann in einem Heizapparat gekocht, zu Kuchen geformt und hydraulisch gepreßt. Man erhält etwa 15—20% Öl vom Samengewicht, welches viele Verwendungsgebiete gefunden hat und ein wertvolles Nebenprodukt der Baumwollerzeugung darstellt (Näheres s. Fette und Öle). Der Preßkuchen hat erheblichen Nährwert und kann als Futtermittel benutzt werden. Die Samenkerne liefern bei entsprechender Verarbeitung auch eine in der Papierindustrie verwendbare Cellulose. Die Baumwollstaude selbst enthält eine Bastfaser, deren Verwertung für Papier versucht wurde, die Bleichung scheint aber große Schwierigkeiten zu bereiten.

Physikalische Eigenschaften der Baumwollfaser: Die Baumwollfaser ist ein einzelliges Samenhaar, welches im Innern keinerlei Scheidewand zeigt und in dessen Wand keinerlei Poren oder Kanäle vorhanden sind. Der Innenkanal ist mit Luft gefüllt und enthält daneben Eiweißreste, in denen sich auch der Farbstoff befindet. Nur selten ist die Zellwandung selbst gefärbt, wie bei der Nankingwolle, oder die die Baumwollfaser einhüllende Korkschicht, die Cuticula. Die Gegenwart dieser gefärbten Eiweißteilchen kann mitunter zum Nachweis bestimmter Baumwollsorten gebraucht werden; so läßt sich die ägyptische Makobaumwolle dadurch mikroskopisch nachweisen (A. HERZOG, *Kunststoffe* **3**, 131 [1913]). Die eben erwähnte Cuticula oder Verdickungsschicht bildet eine runzlige, körnige oder gestückelte Hülle, welche das Samenhaar umkleidet.

Äußerlich bildet die Baumwollfaser ein spiralig gewundenes, plattes Band mit wulstartigen Rändern von wechselndem Querschnitt, die größte Dicke wird in etwa $^1/_3$ der Höhe erreicht. Der Durchmesser ist bei derselben Art sehr konstant und meist umso geringer, je länger die Faser ist (s. Tabelle S. 132). Bemerkenswert ist übrigens die Zellwanddicke, die mindestens $^1/_3$ des Durchmessers ausmacht und bis zu $^2/_3$ betragen kann. Diese erhebliche Dicke erklärt auch die Festigkeit der Baumwollfaser, die sehr beträchtlich ist, eine einzelne Faser kann 2,5—4,5 *g* tragen. An einem Ende sind die Haare dickwandig und laufen in eine stumpfe Spitze aus, während das andere Ende, das am Samenkern sich befand, mehr oder weniger unregelmäßig abgerissen erscheint. Von der größten Wichtigkeit ist die Länge der Faser, die für die technische Verwendung ausschlaggebend ist und ihren Wert bedingt. Man bezeichnet die mittlere Länge der Fasern einer gewissen Baumwollsorte als Stapel und unterscheidet demnach langstaplige und kurzstaplige Baumwollen. Die mittlere Länge der ersteren beträgt 25—40 *mm*, die der zweiten 10—25 *mm*. Die Ermittlung der mittleren Faserlänge kann mitunter zur Charakterisierung einer bestimmten Baumwollsorte von erheblichem Wert sein. Die auf nächster Seite folgende kleine Tabelle nach v. HOEHNEL gibt die wichtigsten Daten.

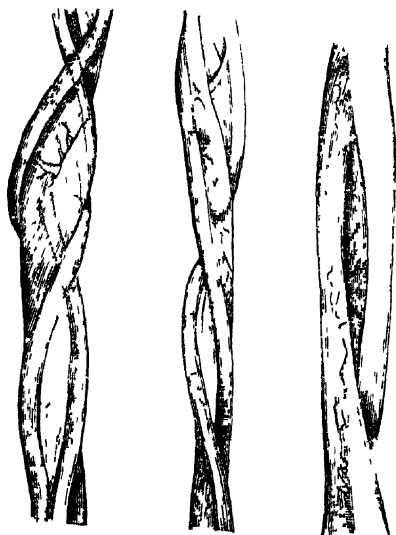



Abb. 20. Baumwollfaser, vergrößert

Abb. 21. Querschnitt durch die Baumwollfasern, vergrößert

	Land	Länge in *mm*	Dicke in μ
Nordamerika:	Sea Island	28–36	14
„	Louisiana	20–26	17
„	Alabama und Mobile	18–25	17
„	Upland, New Orleans, Tennessee	17–25	19
Südamerika	Pernambuco	30–38	19
Asien	Surate	20–26	20
„	Madras	20–26	23
„	Bengalen	18–22	20
„	Persien	18–25	23
„	Nanking	18–25	25–40
Afrika	Mako (JUMEL)	27–36	15
„	Mauritius	20–27	15

Es handelt sich um Durchschnittszahlen; so kann die Sea Island bis zu 48 *mm* Länge erreichen. Je länger die Faser ist, umso leichter ist sie verspinnbar, und umso größer ist ihr Wert; zu kurze Fasern sind für die Spinnerei wertlos. Weiter ist die Homogenität der Fasern wichtig; je regelmäßiger und gleichmäßiger die ganze Partie ist, umso wertvoller wird sie für den Bearbeiter sein. Bei Beurteilung des Wertes einer Baumwollsorte kann daher das Mikroskop mit Vorteil benutzt werden; auch durch Mikrophotographien der unbehandelten Faser sowie der unter Verwendung geeigneter Reagenzien veränderten Faser können ebenfalls wertvolle Aufschlüsse erhalten werden. Von weiteren physikalischen Bewertungen seien erwähnt: die Trag- oder Reißkraft, die Elastizität, die gemeinsam die Nervigkeit der Faser ausmachen, und die Hygroskopizität. Normal enthält die Baumwolle etwa 8% Feuchtigkeit, die sie bei erhöhter Temperatur abgibt; sie nimmt beim Abkühlen wieder 9% an. Die sog. Reprise wurde in den Konditionieranstalten früher zu $7\frac{1}{2}$, neuerdings (Turiner Kongreß) zu $8\frac{1}{2}$ angenommen. Das *spez. Gew.* beträgt etwa 1,47–1,5.

Weiter spielen eine Rolle bei Bewertung der Fasern die Farbe, der Glanz, der Geruch, das Anfühlen, der Griff u. s. w., die im allgemeinen nur einer subjektiven Beurteilung zugänglich sind.

Chemische Eigenschaften der Baumwollfaser: Die Chemie der Baumwolle kann hier nur kurz besprochen werden, da sie sich wesentlich mit der Chemie der Cellulose (vgl. d.) deckt. Die Baumwollfaser besteht der Hauptsache nach aus Cellulose; nach der Versuchsstation des Staates Tennessee enthält die Rohfaser (amerikanische Baumwolle[1])

Cellulose	83,71%	Protein-Eiweißstoffe	1,50%
Wasser	6,74%	Stickstofffreier Extrakt	5,29%
Wachs und Fett	0,61%	Asche	1,65%

Es handelt sich hier wohl um eine besonders unreine Rohfaser; man rechnet, daß beim Bleichprozeß, welcher die Entfernung der Fremdkörper und Inkrusten bezweckt, der Verlust etwa 5% beträgt, so daß man die Zusammensetzung der Baumwolle rund zu 87% Cellulose, 8% Wasser und 5% Fremdkörper annehmen kann. Der Aschengehalt beträgt im Mittel 1,37% (0,93–1,8%), die Asche enthält K_2CO_3, KCl, K_2SO_4, Na_2CO_3, $Mg_3(PO_4)_2$, Fe_2O_3, Al_2O_3, $MgCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2; durch den Bleichprozeß kann die Menge auf 0,03–0,05% vermindert (Calciumcarbonat und Silicate) werden, doch dürfte der Betrag eher zwischen 0,1–0,4% liegen.

In gebleichtem Zustande besteht sie dagegen aus fast reiner Cellulose. Das in der Baumwolle vorkommende Fett dürfte eine dem Baumwollsamenöl nahekommende Zusammensetzung besitzen, das Baumwollwachs[2] ist ein Gemisch hochmolekularer

---

[1] Die von CHURCH und HUGO MÜLLER (vgl. WITT-LEHMANN, S. 125) angegebenen Werte erscheinen zu niedrig. Über ausführliche Analysen und Analysenmethoden s. FARGHER und Mitarbeiter Journ. Text. Inst. **15**, 75, 81, 94, 120 [1924], **17**, 46 T [1926].

[2] Über Baumwollwachs vgl. Journ. Text. Inst. **15**, 401 [1924].

Körper (Journ. Soc. Dyers f. Col. **27,** 142 [1911]); über die Proteinkörper, die Farbstoffe, die darin abgelagert sind, und die Cuticularsubstanz wissen wir noch recht wenig[1]. Der Farbstoff wird von Hypochloriten zerstört, darauf beruht auch die technisch wichtige Chlorbleichung. Die Cuticularsubstanz wird von gewissen Autoren zu den Korksubstanzen gerechnet, von andern zu den Pektosen bzw. Oxycellulosen oder Hemicellulosen; sie wird durch die alkalische Kochung beim Bleichprozeß entfernt. Durch Behandeln mit Kupferoxydammoniak kann sie unter dem Mikroskop sehr leicht sichtbar gemacht werden, da die sich auflösende Cellulose durch Quellung die Cuticula sprengt und sie hierdurch besonders augenfällig macht (Abb. 22). Um die kleinsten Spuren der Cuticula und der Eiweißstoffe nachzuweisen, benutzt man Rutheniumrotlösung in Verbindung mit Kupferoxydammoniak, beide erscheinen unter dem Mikroskop karmoisinrot gefärbt, während die in Quellung befindliche Zellwand keine Färbung annimmt (A. HERZOG, *Kunststoffe* **1911,** 401).

Abb. 22. Baumwollfasern, mit Kupferoxydammoniak behandelt, vergrößert.

Es scheinen aber in gewissen Baumwollsorten (speziell in den indischen) auch Pentosane vorzukommen, und es dürfte die Rotfärbung gewisser Gewebe beim Bedrucken mit Anilinschwarz darauf zurückzuführen sein (Furfurolreaktion).

In chemischer Hinsicht zeigt die Baumwolle die Eigenschaften der Cellulose; sie ist säureempfindlich und wird von Säuren unter Zerstörung der Faser in die mürbe Hydrocellulose verwandelt, bei vollkommener Hydrolyse entsteht schließlich Glucose. Eine ähnliche Wirkung üben saure bzw. bei der Zersetzung säureabgebende Salze $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$ aus, die in der Veredlung eine große Verwendung finden. Auf dieser Tatsache beruht weiter die technische Trennung der Baumwolle von der Wolle. Auch in der sog. Luftstickerei wird diese Tatsache verwertet (St. Gallen). Milder wirken organische Säuren, ohne Einfluß sind die Essigsäure und Ameisensäure; bereits bei der Milchsäure beginnt ein schwacher Angriff, der bei Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure gut bemerkbar wird. Dagegen ist Baumwolle beständig gegen Alkalien, Alkalicarbonate, Seifen u. s. w., und hiervon wird bei ihrer Reinigung in weitgehendem Maße Gebrauch gemacht. Ganz eigenartig ist die Einwirkung starker Natronlauge, die Baumwolle schrumpft hierbei zusammen, wobei die Zellwandung verdickt und das Lumen sich verengert. Wird diese Verkürzung verhindert, so vermindern sich die spiraligen Windungen, die Faser wird zylindrisch und erlangt erhöhten Glanz und größere Widerstandsfähigkeit. Mit der physikalischen Veränderung geht auch eine chemische vor sich, die sich in der erhöhten Affinität für Farbstoffe äußert. Diese Veränderungen werden technisch in größtem Maßstabe ausgenutzt (vgl. Mercerisation, S. 148). Bei der Behandlung mit p-Toluolsulfochlorid und Alkalien wird die Baumwolle partiell verestert (HORN, *D. R. P.* 396 926). Das Produkt wird von substantiven Farbstoffen nicht mehr angefärbt und von *Sandoz* als Immungarn in den Handel gebracht. Durch Behandeln des Immungarnes mit Ammoniak oder Aminen wird der Toluolsulforest durch den Aminrest ersetzt, und man erhält das Amingarn, das sich färberisch ähnlich wie Wolle verhält und zum Unterschied von Baumwolle und Immungarn glatt von Säurefarbstoffen angefärbt wird (P. KARRER und W. WEHRLI, *Ztschr. angew. Chem.* **1926,** 1509).

Von Wasser wird Baumwolle, selbst bei andauerndem Kochen, nicht verändert; der Angriff durch das Wasser beginnt erst, sich bei etwa 150° bemerkbar

[1] Über den Stickstoffgehalt der Baumwollfaser vgl. *Chem.-Ztg. Repert.* **1908,** 314. – HERZOG, *Kunststoffe* **1911,** 427. – E. KNECHT, Text. Ind. **2,** 22 [1911].

zu machen. Dagegen wird sie durch andauerndes Dämpfen erheblich geschwächt. Die Schwächung beträgt bereits 20% nach 60h und steigt bis zu 75% nach 420h. Gleichzeitig färbt sich die Baumwolle bräunlich; es wird diese Tatsache benutzt, um sog. Makoimitate zu erzeugen.

Gegen Neutralsalze verhält sich die Baumwolle ziemlich indifferent, da die Cellulose chemisch wenig ausgesprochene Affinitäten zeigt. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß die Faser Gerbstoffe, gewisse Farbstoffe und anscheinend überhaupt Körper von kolloidem Charakter aus ihren Lösungen auszuziehen vermag, wovon in der Färberei dieser Faser reichlich Gebrauch gemacht wird.

Gegen Atmosphärilien ist die reine Faser außerordentlich beständig, appretierte oder geschlichtete Baumwolle kann dagegen durch die Schimmelbildung angegriffen werden, wobei Stockflecken (trésalage) entstehen. Mäßige Hitze ist ohne erheblichen Einfluß; bei 100° wird Baumwolle etwas formbar, allerdings weniger als die tierische Faser. Von dieser Tatsache wird in der Ausrüstung und in der Spinnerei Gebrauch gemacht, da die unter Druck bei erhöhter Temperatur erteilte Lage dauernd erhalten bleibt. Gegen Kälte ist Baumwolle unempfindlich.

Die Baumwollfaser ist mikroskopisch leicht und sicher zu erkennen. Sie läßt sich weiter durch ihre Verbrennung leicht als Pflanzenfaser charakterisieren. Ihre Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZERs Reagens) gestattet ebenfalls ihren Nachweis; weiter gibt sie mit Schwefelsäure und Jod eine blaue, mit Chlorzinkjod eine violette und mit Chlorcalciumjod eine lilafarbene Reaktion.

Verwendung der Baumwolle. Die Hauptverwendung der Baumwolle ist die Herstellung von Garnen und Geweben (Gespinstfasern), und sie kann in dieser Richtung als die wichtigste aller Textilfasern bezeichnet werden (vgl. Statistik). Von weiteren Verwendungsarten seien genannt die Herstellung von Acetylcellulose, Kunstseide und anderen Kunststoffen (künstliches Leder), Nitrocellulose für Celluloid, Schießbaumwolle und rauchlosem Pulver. Beträchtliche Verwendung findet auch die Verbandwatte für medizinische Zwecke, ferner wird die Watte auch als Polstermaterial u. s. w. verwendet.

Statistik und Preise: Für 1906/07 war das Verhältnis der Baumwollproduktion so, daß die Vereinigten Staaten 65,5%, Indien 18,5%, Ägypten 6,5%, die übrigen Länder zusammen 9,5% der gesamten Baumwolle erzeugten. Das Bestreben Europas ist es daher, das amerikanische Übergewicht zu brechen, indem neue Länder für den Anbau gewonnen werden, da verschiedene Produktionsländer, Nordamerika, Indien und Japan selbst die Bearbeitung in erheblichem Maßstab durchführen. Von 160 Million Baumwollspindeln laufen bereits 30 Million in den Vereinigten Staaten gegen 95 Million in Europa, davon 50 Million allein in England. Um diese große Spindelzahl zu versorgen, werden jährlich etwa 15 bis 23 Million Ballen Baumwolle (zu 500 engl. Pfd. = 220 kg) erzeugt, d. s. 4 bis 6 Million t. Von den hier nicht besonders angeführten Ländern seien hervorgehoben China, Turkestan, Westindien (mit etwa 400000 t), weiter Syrien, Sudan, Uganda, Tanganyka und Ostafrika, Südafrika, Togo u. s. w. Sowohl von französischer wie von englischer Seite werden große Anstrengungen gemacht, um die Baumwollkultur in den Kolonien zu entwickeln, und mit Erfolg. Allerdings sind die Produktionsziffern z. Z. noch gering (Togo z. B. 1700 t, 1926), doch hofft man in absehbarer Zeit namhafte Erträge zu erzielen.

Weltbaumwollernte in 1000 Ballen

Jahr	Gesamternte	davon: amerikan. (Ver. St.)	ostindische	ägyptische	übrige (z. B. bras., chin., russ.-asiat., türkische)
1913/14	25 525	16 614	5065	1537	4300
1914/15	27 693	16 738	5209	1298	4448
1915/16	21 235	12 013	3738	961	4523
1916/17	22 366	12 664	4502	1022	4178
1917/18	21 403	12 345	4000	1262	3796
1918/19	21 675	12 817	3978	964	3916
1919/20	22 726	11 921	5796	1114	3895
1920/21	21 782	13 700	3601	1206	3275
1921/22	16 918	8 376	4463	929	3150
1922/23	19 050	10 400	4500	900	3250
1923/24	21 148	10 811	5162	1306	-
1924/25	26 429	14 481	6058	1400	
1925/26	24 681	17 218	5521	970	—

Der Baumwollverbrauch betrug in 1000 Ballen

1913	in Europa 12 621	(Deutschland 1728)	in Asien 3765	in Amerika 6565
1924	„ „ 8 074	(„ 972)	„ „ 5975	„ „ 6292
1925	„ „ 9 598	(„ 1211)	„ „ 6509	„ „ 7014

Die Preise betrugen in Bremen per 1 kg im Durchschnitt für amerikanische Baumwolle 1913 M. 1,295; 1924 M. 2,89, 1925 M. 2,40.

Bei einem Verbrauch von etwa 20–25 Million Ballen jährlich beträgt der Handelswert der geernteten Baumwolle etwa 8–12 Milliarden M. Man kann rechnen, daß durch die Veredlung, das Spinnen, Weben, die Färberei und Druckerei sowie die Appretur, der Wert vielleicht verfünffacht wird, so daß der Umsatz in baumwollener Ware etwa 40–60 Milliarden M. jährlich betragen dürfte. Diese Zahlen geben einen Begriff von der Bedeutung, welche diese wichtigste aller Textilfasern in einem Jahrhundert erlangt hat

Der Handel in Baumwolle hat in unseren modernen Industriestaaten eine allererste Stelle eingenommen, und wie bei allen Rohstoffen schwankt der Preis je nach dem Verhältnis zwischen Angebot und Nachfrage Auch die Ernteaussichten spielen hierbei eine wichtige Rolle, und so ist die Baumwolle einer der wichtigsten Spekulationsartikel geworden.

Literatur: BOWMAN, The structure of the Cotton Fibre London 1908 – HEINE, Die Baumwolle Leipzig 1908 (nach Ch W BURKETT und Cl HAMILTON POE, Cotton). – BAUVERIE, Les textiles végétaux Paris 1913 – WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches Leipzig 1902 – OPPEL, Die Baumwolle nach Geschichte, Anbau, Verarbeitung und Handel Leipzig 1902. – HEINE, Die Baumwolle. Wigand, Leipzig 1908 (enthält viele wirtschaftliche Fragen) – ZIPSER, Die textilen Rohmaterialien Wien 1899 — SPENNRATH, Materiallehre für die Textilindustrie Aachen 1899. – A. PLATTERS, Cotton Plant Manchester 1906 – U. S A. Departement of Agriculture, Cotton Plant Washington 1906. – C. P BROOKS, Cotton London 1898. – EUG C BROOKS, The Story of Cotton New York – J. MORTIMER, Cotton from Field to Factory. Manchester 1894 – A J HALL, Colton Cellulose, its chemistry and technology. London 1924. – FEL. MICHOTTE, Le Coton, son erreur, sa disparition Paris 1925; Le Mirage du Coton Paris 1926 – T MERRIT MATTHEWS, The textile Fibers 4 Aufl., London 1924 Übersetzung von ANDERAN, Basel 1928. – H BLOUD, Le problème cotonnier et l'Afrique occidentale française, Paris 1925 – R. O HERZOG, Technologie der Textilfasern, IV Bd. Baumwolle, Berlin 1928 *E. Grandmougin.*

I. Bleicherei der Baumwolle.

Die hierhergehörenden Arbeiten gestalten sich verschieden, je nach Art und Herkunft der zu bleichenden Ware und je nach der Vollständigkeit der geforderten Bleiche. Ist z. B. die Faser in losem Zustande und noch zu verspinnen, so darf ihr durch die Bleiche nicht der natürliche Wachs- und Fettgehalt entzogen werden, der für das glatte Verspinnen von Wichtigkeit ist. Liegt andererseits fertiges Gewebe zum Bleichen vor, so enthält dieses außer den natürlichen Verunreinigungen noch die vom Weben herrührende Schlichte, die unbedingt entfernt werden muß, ehe zu dem eigentlichen Bleichen geschritten werden kann Der Reinheitsgrad der Baumwolle kann sehr schwanken, je nach der Herkunft und der mechanischen Bearbeitung, die sie erfahren hat. Schließlich kommt es sehr darauf an, welchem Endziel der Veredlung der betreffende Stoff entgegengeführt werden soll Sollen dunkle Töne oder gar Schwarz darauf gefärbt werden, so entfällt das eigentliche Bleichen gänzlich und beschränkt sich auf ein bloßes Auskochen zum Zweck der besseren Benetzbarkeit, wenn nicht auch dieses unterbleiben kann Rauhware entfettet man nicht vollständig und chlort dafür stärker. Sollen Wäschestoffe hergestellt werden, so tritt die Zerstörung des Naturfarbstoffs in den Vordergrund. Soll die Ware für den Kattundruck zurechtgemacht werden, so wird die Darstellung möglichst reiner Cellulose angestrebt; es müssen also selbst weiße Beimengungen nach Möglichkeit entfernt werden. Diese vollkommenste Bleiche wird auch als Vollbleiche bezeichnet. In der Garnveredlung wird sie auch Türkischrotbleiche genannt, weil nur auf so gebleichtes Garn ein klares Türkischrot gefärbt werden kann

Die Bleicherei zerfällt im allgemeinen in 2 Abschnitte

1 Die Entfernung der fettigen und wachsigen Verunreinigungen, Beuchen genannt; 2. das eigentliche Bleichen.

Dem Beuchen dient eine alkalische Behandlung. Bereits durch Kochen mit einer schwachen Lösung von Soda (10% der Ware) oder Pottasche tritt eine Emulgierung des die Benetzung hindernden Fettes und Wachses ein Derjenige Anteil, der im Laufe der Zeit ranzig, d h zu freier Fettsäure geworden ist, wird dabei gelöst und hilft nun seinerseits, etwaiges Mineralöl (vom Spinnprozeß herrührend) zu emulgieren Energischer als die kohlensauren wirken die Ätzalkalien in entsprechenden Mengen, da sie auch die unzersetzten Fette verseifen. Ätznatron führt unmittelbar zum Ziel („Natronbeuche“); der billigere Ätzkalk („Kalkbeuche“) bildet zunächst Kalkseifen, diese gehen durch nachheriges Absäuern in auswaschbares Calciumsalz und Fettsäuren über; die Fettsäuren werden durch eine zweite alkalische

Behandlung mit Soda oder Ätznatron in Lösung gebracht Mancherlei Zusätze, wie Harzseife, Türkischrotöl, Petroleum u. a., sollen die benetzende Wirkung der Beuchlauge befördern, andere, wie Natriumsulfit, sollen der gleichzeitigen zerstörenden Wirkung des Luftsauerstoffs entgegenarbeiten und die Bildung der gefürchteten Oxycellulose verhindern. Ganz besonders durchgreifend wird aber die Beuchung durch Erhöhung der Temperatur Diese läßt sich aber nur im geschlossenen Druckkessel über 100° treiben, wie er von BARLOW Mitte des 19 Jahrhunderts erfunden und seitdem in mannigfacher Weise vervollkommnet worden ist. Nach dem Beuchen muß gründlich gewaschen und, falls sich die Ware noch nicht genügend rein und gleichmäßig erweisen sollte, die Kochung wiederholt werden

Das eigentliche Bleichen erfolgt in einem $^1/_2 - 1^1/_2{}^0$ *Bé* starken Chlorkalkbade. Der nach der Gleichung $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ frei werdende Sauerstoff oxydiert den natürlichen Farbstoff. Die Sauerstoffabgabe wird beschleunigt durch einen hoheren Gehalt, höhere Temperatur und saure Reaktion des Bades. Die Kunst des Bleichens besteht nun darin, diese 3 Faktoren so zu regeln, daß zwar der Naturfarbstoff zerstört, die Cellulose aber noch nicht angegriffen wird Als Regel gilt, daß die Oxycellulose zunimmt mit steigender Temperatur, Acidität und Konzentration des Bleichbades und daß die Gefahrlichkeit der 3 Faktoren in der angefuhrten Reihenfolge abnimmt (*Leipz. Monatschrift f. Textilind* **1923**, 208)

Auf das Chlorkalkbad folgt das Absäuern, am besten mit Schwefelsaure. Dadurch soll nicht nur der in der Faser niedergeschlagene Kalk gelost, sondern vor allen Dingen noch eine abschließende Bleichwirkung durch die frei werdende unterchlorige Säure erzielt werden. Diese wirkt natürlich weit kraftiger als der Chlorkalk, aus dem sie entsteht. Auf das „Chloren" folgt sehr grundliches Spülen, um die letzten Spuren des Bleichmittels zu entfernen Zum Schluß ein kochendes Seifenbad, welches jede schädliche Nachwirkung des Bleichmittels aufhebt. Zugleich wird der Ware dadurch wieder eine gewisse Geschmeidigkeit erteilt, die durch die lange Behandlung im Bleichverfahren verlorengegangen ist. Hierauf wird wiederum gewaschen und schließlich getrocknet.

Die chemischen Hilfsmittel der Bleiche

1. Das Wasser. Es soll fur Bleichereizwecke moglichst weich und frei sein von allen farbenden Bestandteilen, insbesondere Eisen und Mangan, aber auch organischen Substanzen (s. Wasser). Am besten legt man eine Bleicherei nur an Orten mit einwandfreiem Wasser an. Der Wasserverbrauch einer Bleicherei ist beträchtlich, nach F. THEIS das 100—500fache vom Gewicht des Bleichgutes (nach RISTENPART, Die Praxis der Bleicherei Krayn, Berlin 1928, S 93) Die Abwasserfrage ist ebenfalls bei der Anlage einer Bleicherei zu berucksichtigen (s. Bd I, 15)

2 Die Alkalien. Der Atzkalk für die Bleicherei soll frei sein von Steinchen und Sandkörnern, die von den Quetschwalzen der Waschmaschine in die Ware hineingepreßt werden und dadurch diese mechanisch beschadigen konnen. Man gibt deshalb den Kalkbrei vor dem Gebrauch durch ein feines Metallsieb, ferner soll der Kalk moglichst eisenarm sein. Den Gehalt einer Kalkmilch kann man nach BLATTNER annähernd durch Spindelung ermitteln Es entsprechen.

1	5	10	15	20	25	30 ° *Bé*
7,5	46	94	148	206	268	339 *g CaO* im *l*.

Ätznatron und Soda des Handels sind fast immer von genugender Reinheit für Bleichereizwecke

Ammoniak erweist sich neuerdings als immer geschätzteres Hilfsmittel in der Bleicherei. Es macht in der Schlußbehandlung Spuren von Saure wie von Chlor, die in der Ware zuruckgeblieben sein konnten, unschädlich und verhütet so die Bildung von Hydrocellulose

Die Seifen brauchen in der Bleicherei nicht die strengen Anforderungen der übrigen Textilveredlung zu erfüllen. Vor allem schadet ein Gehalt an freiem Alkali nichts, da dieses ja sowieso stets noch zugesetzt wird. Niemals sollen Seifenrückstände in der fertigen Ware zurückbleiben, da sie die unangenehme Erscheinung des Nachgilbens in auffallender Weise begünstigen. Das gilt besonders von der beim Zusammentreffen mit hartem Wasser sich bildenden Kalkseife. Eine besondere Rolle spielen in der Bleicherei die Harzseifen, die durch 4—5stündiges Kochen von Kolophonium (100 Tl.) mit Ätznatron (25 Tl.) in Wasser (1000 Tl.) hergestellt werden. Der Vorzug der Harzseife soll in einer leichteren Lösung des Baumwollwachses bestehen. Die ihr zugeschriebene bleichende Wirkung besteht nicht. Dagegen birgt sie eine große Gefahr, wenn sie unverseiftes Harz enthält, weil sich dieses auf der gebeuchten Ware in Form von Flecken abscheiden kann. Als „Netzöle" werden Türkischrotol, Monopolseife u. a. beim Beuchen zugesetzt, um leichter zu netzen und zugleich die Abscheidung von Kalkseife zu verhindern (G. HERTEL, *D.R.P.* 75435, s. Textilöle und Seifen). „Tetrapol" und „Tetraisol", Mischungen von Monopolseife und ähnlichen Seifen mit Tetrachlorkohlenstoff oder Perchloräthylen (Tetrapol P), dienen zur Entfernung von Schmierflecken (*Ztschr. f. ges. Textilind.* **1909**, 168, 183; Leipz. Färb. Ztg. **1909**, Nr. 35).

3. Die Säuren. Sie kommen an 3 Stellen in der Bleicherei zur Anwendung, zum Entschlichten der Stücke vor dem Beuchen, wobei durch das Tränken mit verdünnter Säure die stärkehaltige Schlichte verzuckert wird, zum Zersetzen der Kalkseife und Auflösen des in der Faser niedergeschlagenen Kalkes nach der Kalkbeuche und schließlich zum Absäuern nach dem Chlorkalkbad. Für die genannten Zwecke dienen heute wohl nur noch Schwefelsäure und Salzsäure, für deren Wahl lediglich die Rücksicht auf Reinheit und Billigkeit den Ausschlag gibt. In kleineren Bleichereien wird vielfach mit Unrecht der Salzsaure der Vorzug gegeben, trotzdem diese teurer und meistens unreiner (eisenhaltiger) ist, Bleigefäße stärker angreift und sich auch schwerer aus Baumwolle auswaschen läßt als Schwefelsäure. Letztere soll vor ihrer Verwendung stets möglichst entbleit werden durch entsprechende Verdünnung und Abgießen vom abgeschiedenen Bleisulfat.

4. Die Bleichmittel. In Betracht kommen nur oxydierende Bleichmittel (s. d.), in erster Linie der Chlorkalk, über dessen Auflösung sich das Nähere unter Chlorkalk finden wird, neuerdings auch die „Chlorlauge", die auch im eigenen Betrieb elektrolytisch gewonnen werden kann („elektrische Bleiche"), s. Chlorbleichlaugen.

Natriumsuperoxyd wird besonders von der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT VORM. RÖSSLER, Frankfurt a. M., mit Zusatz von Antikatalysatoren, wie Natriumsilicat und Magnesiumchlorid, in ihrem *D. R. P.* 284 761 empfohlen (*Färb. Ztg.* **27**, 136 [1916]). Nach diesem Verfahren sollen sich die beiden Arbeiten des Beuchens und Bleichens in eine einzige zusammenfassen lassen und die erhaltene Ware sich durch Haltbarkeit und Elastizität, besonders aber weichen Griff auszeichnen. Namentlich in Nähgarnbleichereien soll sich das Verfahren gut eingeführt haben.

Kaliumpermanganat empfiehlt sich als Bleichmittel für kleinere Betriebe, in denen nicht ständig gebleicht wird. Sonst ist es zu teuer. Das Permanganatbad ist stets sauer zu halten, in alkalischer Flotte kommt es zu reichlicher Oxycellulosebildung, die sich bis zur vollständigen Zerstörung der Faser steigern kann.

Ebenfalls zu teuer für den Großbetrieb ist Natriumperborat, das sich anfangs durch seine allmählichere Sauerstoffabgabe gegenüber dem Natriumsuperoxyd empfahl; trotzdem verpufft auch hier immer noch zuviel Sauerstoff wirkungslos beim Aufwärmen des Bades. Die neueren Bestrebungen sind alle auf eine bessere Ausnutzung des Sauerstoffs gerichtet. So empfahlen KIRCHHOFF & NEIRATH einen Zusatz von Magnesiumchlorid zum Bleichbad auf Grund der Beobachtung, daß Magnesiumperborat seinen Sauerstoff langsamer abgibt (*D. R. P.* 250262). R. STÁREK (*D. R. P.*

289742) empfiehlt einen Zusatz von Ätzkalk (*Färb. Ztg.* 27, 180 [1916]). In der „Buntbleiche" findet Perborat Anwendung als schützender Zusatz zur Beuchflotte (CHEM. WERKE VORM. DR. HEINR. BYK, *D. R. P.* 250397), ferner als entschlichtender Zusatz beim Abkochen von Rohware (STOLLE & KOPKE, Rumburg, *D. R. P.* 203282)

Verwendung von Aktivin, s. Bd I, 192.

Schließlich moge noch die „Luftbleiche" nach den *D R P* 240037, 242296 und 262047 von MULLER, Eilenburg, erwahnt werden, die unter Celluloid beschrieben wird Die Bildung von Oxycellulose soll dadurch vermieden werden, daß die Luft nicht mit dem Bleichgut selbst, sondern nur mit der Beuchlauge in Beruhrung kommt. Über die Erfahrungen im Großbetrieb liegen bis jetzt noch keine zuverlassigen Ergebnisse vor (*Chem.-Ztg. Repert* 37, 415 [1913]).

5. Die Farbstoffe. Häufig konnen die verwohnten Anspruche der Kundschaft an ein volles Weiß durch die Bleiche allein ohne Schädigung der Haltbarkeit der Faser nicht befriedigt werden. Es erscheint daher nur als billig und recht, wenn der noch verbliebene gelbliche Schein durch einen rotstichigen blauen Farbstoff aufgehoben wird, wodurch das Weiß fur das Auge an Schonheit und Frische gewinnt. Die Gegenfarbe erzeugt ein schwaches Grau, und selbst ein geringer Uberschuß an Blau wird von dem Auge angenehmer empfunden als das „schmutzige" Gelb Das Anblauen geschieht naturgemäß im letzten Spülbad oder, wenn noch geschlichtet wird, durch Zugabe des Farbstoffs zur Schlichte. Das Blau wahlt man je nach dem Ton des verlangten Weiß mehr rot- oder grünstichig Die Mineralfarben Ultramarin (lichtecht, nicht saureecht), Berlinerblau (lichtecht, nicht alkaliecht), Smalte (teuer) haben den Übelstand, daß sie wegen ihrer Unlöslichkeit leicht zu Streifenbildung Anlaß geben. Von löslichen Farbstoffen werden Berlinerblau, in Oxalsäure gelöst, Indigocarmin, Methylviolett und Wasserblau trotz mangelnder Lichtechtheit wegen ihrer Billigkeit bevorzugt Genügend lichtecht sind Alizarincyanol EF und Alizarincyanolviolett R sowie Alizarinsaphirol (*I G*) Wird in der Schlichte geblaut, so kann man zu den noch lichtechteren, wasserunloslichen Küpenblau greifen, die zudem vollstandig säure- und alkaliecht sind Die *BASF* empfahl einen Zusatz von 20—30 *g* Indanthrenblau RZ fur ein violettstichiges und ebensoviel Indanthrenblau 2GSZ für ein grünstichiges Weiß zu 100 *l* Appreturmasse.

Die mechanischen Hilfsmittel der Bleiche

Viele Apparate und Maschinen, auf denen gefarbt wird, konnen ebensogut den Zwecken der Bleicherei dienen. Deshalb gilt das, was unter Farberei uber die Apparatfarberei gesagt werden wird, auch im großen und ganzen fur die Apparatbleicherei Einige maschinelle Einrichtungen sind aber für die Bleicherei eigentumlich und sind dem zu bleichenden Material, ob lose oder Band oder Vorgespinst oder Wickel oder Garn oder Gewebe, angepaßt

Abb. 23 Waschmaschine mit 5 Stampfen von C G HAUBOLD JR, G M B.H, Chemnitz.

A Lose Baumwolle Das Bleichen loser Baumwolle gewinnt von Jahr zu Jahr an Bedeutung Der dabei einzuschlagende Weg richtet sich danach, ob die Baumwolle noch versponnen werden soll oder nicht (S 135)

1 Bei noch zu verspinnender Baumwolle muß man auf das ubliche Beuchen verzichten und sich auf die sog. Kaltbleiche mit Natriumhypochlorit unter Zusatz von Türkischrotöl als Netzmittel (*D R P* 176609) beschranken. Die Apparatur entspricht der fur das Färben losen Materials, die unter Färberei beschrieben sein wird, nur ist Eisen, weil nicht saure- und chlorbestandig, nicht verwendbar Von Metallen eignet sich am besten Hartblei oder mit Blei ausgekleidetes Holz, für die Pumpen Phosphorbronze Das widerstandsfahige Pitchpine bedarf

keiner Auskleidung. Die in losem Zustande gebleichte Baumwolle hat den großen Vorzug, unbedingt gleichmäßig durchgebleicht zu sein.

Für Abfallbaumwolle, die also nicht unmittelbar dem Ballen entnommen wurde, sondern der Spinnerei entstammt (Trommel- und Deckelputz von Karden, Kämmlinge, Spinnsaalkehricht, Linters), ist die Kochbleiche nicht zu umgehen, da die Verunreinigungen (Staub, Schmutz und Schmieröl) zu entfernen sind. Sehr stark beschmutzte Abfälle bedürfen sogar einer Vorreinigung auf der Stampfwaschmaschine (Abb. 23).

2. Wenn die Baumwolle nicht mehr versponnen werden, sondern zur Herstellung von Verbandwatte, Kunstseide, Celluloid, Kollodium und Schießbaumwolle dienen soll, muß unter allen Umständen die Kochbleiche angewendet werden, da eine möglichste Annäherung an reine Cellulose anzustreben ist. Je nach dem Grad der Reinheit der Baumwolle und nach ihrem Verwendungszweck muß mehr oder weniger scharf, im geschlossenen Druckkessel oder im offenen Kessel, gekocht werden.

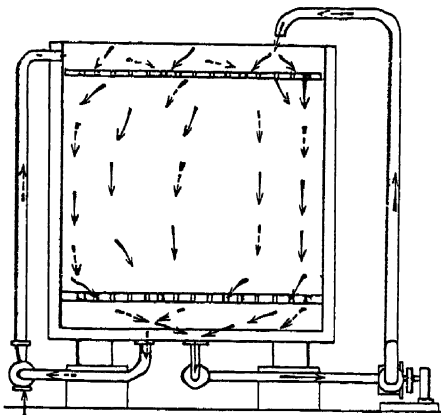



Abb 24
Koch- und Bleichapparat SS der
ZITTAUER MASCHINENFABRIK A-G

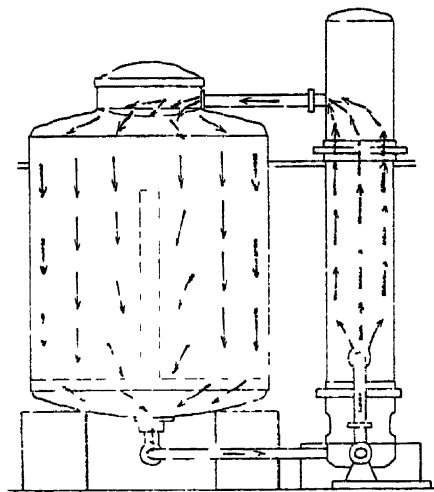



Abb 25 Hochdruckkessel mit
erhohtem Vorwarmer der
ZITTAUER MASCHINENFABRIK A-G

a) Die mildere Form ist die Abkochung im offenen Kessel, in welchem auch die nachfolgenden Arbeiten des Chlorens und Sauerns vorgenommen werden können (Abb 24)

b) Weit starker wirkt die Kochung im geschlossenen gußeisernen Kessel. Abb. 25 zeigt den Hochdruckkochkessel KA mit erhöhtem Vorwärmer der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A-G. Das Material wird auf einem mit Baumwolltuch bedeckten eisernen Siebboden fest eingestampft, wieder mit Baumwolltuch bedeckt und mit einem eisernen Siebboden beschwert, dann läßt man die Lauge mit fettlosenden Zusätzen, wie Tetrapol oder Acetylentetrachlorid, von unten her eintreten, damit die Luft nach oben entweichen kann, und setzt den Kreislauf mittels der Kreiselpumpe in Tatigkeit, nachdem durch indirekten Dampf geheizt und der Verschluß der Deckel gleichmaßig und dicht angezogen wurde. Nach beendigter Kochung ($5-6^h$) wird zunachst im Kessel, dann auf dem „Holländer", Abb 26, gespült und in den Bleichbottich gebracht.

Abb. 26 Hollander-Waschmaschine der
ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G

Abb 27 (S. 140) zeigt eine Ausführung von FR. GEBAUER, Berlin

Der holzerne Behalter A ist mit Bleiblech ausgeschlagen. Darin befindet sich der durchlochte Mantel B mit sog Sektionseinteilung, d h der zwischen Außen- und Innenmantel A und B befindliche Raum ist durch Ringe in einzelne Abteilungen zerlegt, die die kreisende Flussigkeit durchlaufen muß, um in moglichst gleichmaßiger Verteilung durch die Locher des Innenmantels hindurchzutreten Außer dem Siebboden D ist auch das mittlere Absaugrohr C durchlocht, so daß das Bleichgut von der Chlorlösung nicht nur von oben nach unten, sondern auch in wagrechter Richtung durchstromt wird. Die Kreiselpumpe E ist aus Phosphorbronze; sie hat Anschluß für die Chlorlösung sowie fur Saure und Wasser, H ist das Abflußventil. Sämtliche Rohrleitungen und Armaturen sowie die Brause mit dem Schwenkrohr sind aus Hartblei

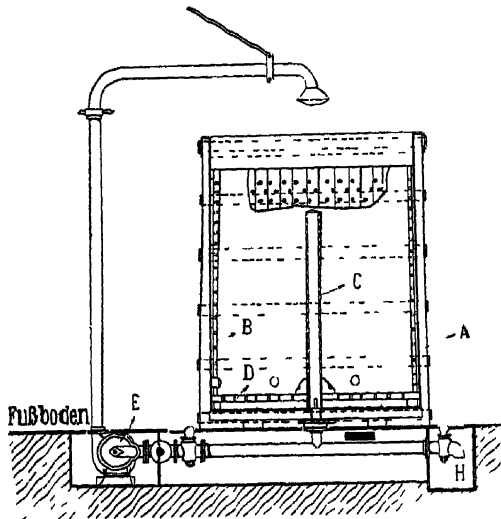



Abb. 27. Chlor-, Saure-, Waschbottich von FR. GEBAUER, Berlin.

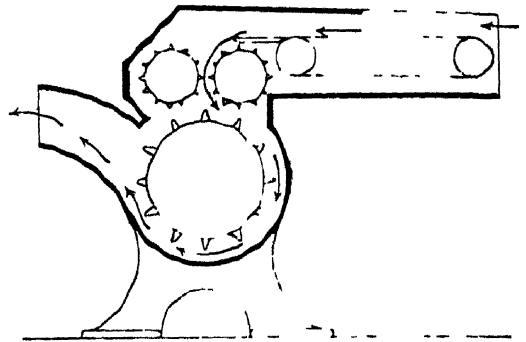



Abb. 28. Zupfmaschine der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A -G

Nach der Bleichung wird die Baumwolle ausgeworfen, im „Holländer" gespült (Abb. 26), geschleudert, gezupft (Abb 28) und getrocknet Für die gebleichte Verbandwatte besteht die üble Gewohnheit des „Griffigmachens" durch ein Bad mit 3% Kernseife und nachfolgendes Absauern mit Ameisen-, Essig- oder Schwefelsäure. Die niedergeschlagene Fettsäure vermag natürlich die Netzbarkeit der Faser nicht zu erhöhen und bedeutet eine Wiederverunreinigung derselben, genau so wie das auch beliebte Blauen mit Indigocarmin oder Pariserblau (F ERBAN, Die Baumwollindustrie 1909)

B. Kardenband und Vorgespinst Seit Einfuhrung der Kaltbleiche fur lose Baumwolle ist man von dem Bleichen von Kardenband mehr abgekommen, da das zarte, lockere Gebilde zu leicht beschädigt wird und dann ungleichmäßiges Garn ergibt. Auch Vorgespinste bieten Schwierigkeiten nach dieser Richtung, da die Wickel selbst bei sorgfältiger Verschnürung das Bleichen kaum aushalten, ohne ihre Form zu ändern. Auch trocknen sie schwer gleichmäßig durch Verfahren und Apparatur entsprechen im übrigen denjenigen der Bleicherei loser Baumwolle Insofern, als auf durchlochte Spulen gewickelt ist, nähert sich die Apparatur derjenigen beim Bleichen von Cops und Kreuzspulen

C Cops und Kreuzspulen. Der Vorteil dieser Art Bleicherei beruht in der Ersparnis des Abweifens der auf der Spinnmaschine erhaltenen Spulen und des Umspulens der gebleichten Garnstrahne in der Weberei Diese Ersparnis pflegt nur dann tatsächlich vorhanden zu sein, wenn das Garn genügend fein (uber Nr 14) ist und wenn die Handarbeit auf das äußerste beschränkt wird.

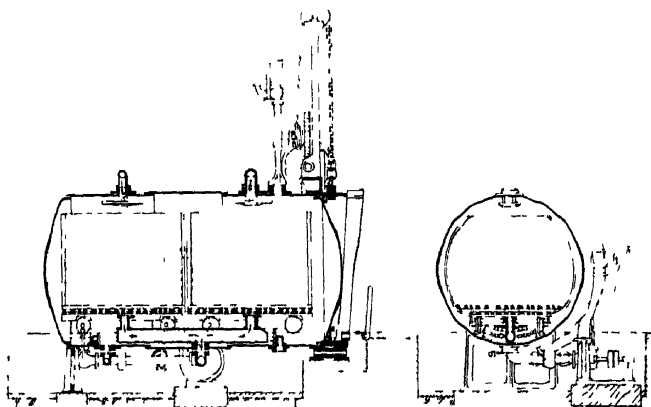



Abb 29
Liegender Hochdruckkochkessel Aus RISTENPART, S 121.

Deshalb wird im Großbetrieb das Aufspindeln der Cops ebenso wie später das Entfernen der Spindeln nach der Bleiche von Maschinen besorgt. Als am widerstandsfähigsten gegen die chemische Einwirkung der Bleiche haben sich Hartgummispindeln erwiesen.

Wird im offenen Kessel gekocht, so kann man dieselben Apparate wie für lose Baumwolle verwenden. Nur füllt man die Hohlräume und Kanäle zwischen den Cops mit loser Baumwolle aus. Zum Kochen unter Druck verwendet man liegende Kochkessel „Mather-Kier" (Abb. 29). 200—250 *kg* Cops werden lose in einen Wagen mit Siebboden gepackt und in den Kessel eingefahren. Da hier keine Baumwolle zum Ausfullen der Zwischenräume gebraucht wird, muß man dafür die Lauge etwas längere Zeit kreisen lassen, bis man sicher ist, daß sie auch ganz durch das Innere der Cops hindurchgedrungen ist. Zum Schluß wird im Apparat gewässert, der Wagen herausgefahren und die Cops mit Chlorkalklösung gebleicht.

Weniger als das beschriebene Packsystem hat sich das Aufstecksystem für die Copsbleiche eingeführt. Dann kommt nur die Kaltbleiche nach ERBAN in Frage, es können die fur das Färben im Aufstecksystem beschriebenen Apparate verwendet werden mit der nötigen Einschrankung bezüglich des Materials.

Abb. 30. Kettbaumbleichapparat RV der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G.

D. Ketten. Diese werden am besten gleich auf dem Kettbaum (Abb. 30), der dann nur durchlocht zu sein braucht, gebleicht. Das Kaltbleichverfahren ist auch hier das gegebene; es erhält den Faden glatter, geschmeidiger und voller, so daß beim nachfolgenden Schlichten an weichmachenden Mitteln gespart werden kann. Auch hier muß das Material Phosphorbronze oder Nickelin sein. Abb. 31 (s. S. 142) stellt eine Bleichanlage für Cops, Kreuzspulen und Kettbaume der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G. dar.

E. Garn. Garn für Buntgewebe und fur helle Farben, ferner Näh-, Stick-, Häkel- und Strickgarne mussen als solche gebleicht werden. Die einzelnen Strahnen werden, damit sie spater wieder erkannt werden und sich nicht verfitzen, unterbunden („gefitzt"), dann mehrpfundweise „geknudelt" oder bis zu 5 Pfund zu kleinen Ketten verschlungen. So werden sie kunstgerecht in den Kessel eingelegt und je nach Reinheit offen oder unter Druck gekocht. Arbeitsweise und Apparatur entsprechen ganz den für lose Baumwolle angegebenen. Nur ist hier weit mehr auf ein gleichmaßiges Durchbleichen Wert zu legen, da etwaige Unregelmaßigkeiten nicht mehr durch das Verspinnen ausgeglichen werden. Zur Vermeidung der gefürchteten Kochflecken darf die Baumwolle in der heißen alkalischen Flüssigkeit nicht in Beruhrung mit der Luft kommen.

Die ein- und, wenn nötig, 2mal gebeuchte Ware wird dann in den Bleichbottich (Abb. 27) umgepackt und, nachdem sie dort gechlort, gesäuert und gewaschen, auf der Garnwaschmaschine grundlich gespult. Sehr beliebt ist auch das Bleichen mit Chlorlauge im Vakuumbleichapparat (Abb. 32).

Der schmiedeeiserne Kessel *A* ist mit Blei ausgeschlagen und mit Holz ausgelegt. Der mittels Wandkrans *C* in Scharnieren abhebbare Deckel *B* schließt luftdicht. Luftpumpe *D* evakuiert durch die Rohrleitung *E*. Sobald das Vakuummeter *F* genugendes Vakuum anzeigt, wird durch die Ventile *K* und Rohre *J* aus den Zisternen *G* und *H* Chlorlosung bzw. Saure aufgesaugt und durch Spritzrohr *L* auf die Ware gespritzt. Nach einiger Zeit wird die Flussigkeit jedesmal wieder in die Zisternen abgelassen. Spritzrohr *L* steht auch in Verbindung mit der Wasserleitung; das Spulwasser geht durch Ventil *M* in den Kanal.

Zum Schluß wird geschleudert, ausgeschlagen und am besten in kontinuierlichen Garntrockenmaschinen bei gelinder Warme und starker Luftbewegung

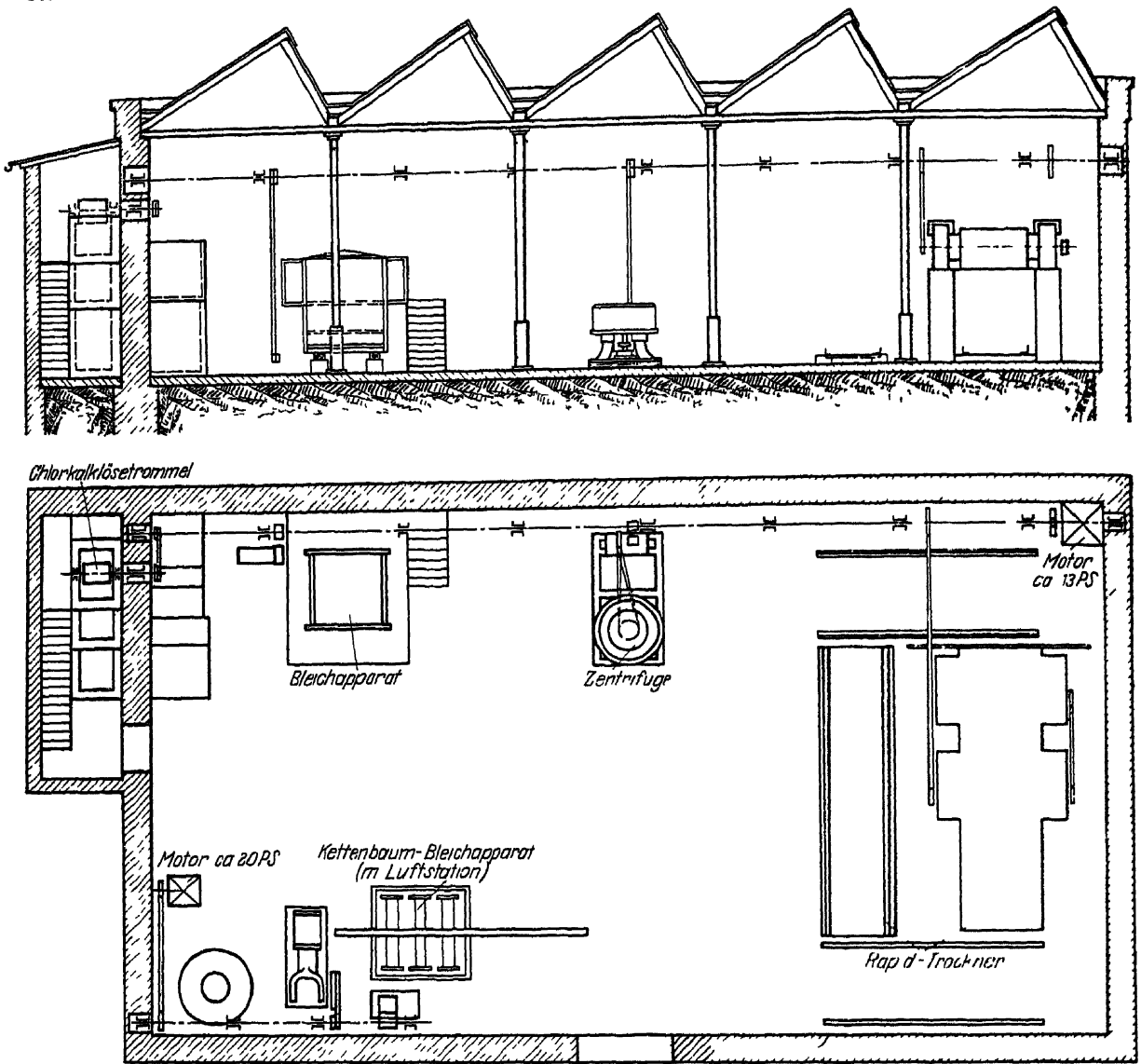



Abb 31
Bleichereianlage fur Cops, Kreuzspulen und Kettbaume der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G.

getrocknet Mercerisierte Garne werden oft unmittelbar ohne vorherige Abkochung gechlort. In jedem Fall hat das Bleichen dem Mercerisieren zu folgen, da sonst die Mercerisierlauge das Bleichgut von neuem beschmutzen und nach Versuchen des Verfassers zudem eine Einbuße an Reißfestigkeit herbeifuhren würde.

F. Gewebe. Die meiste Baumwolle wird im gewebten Zustande gebleicht. Je nachdem das Gewebe in ausgebreitetem oder zum „Strang" zusammengerafftem Zustande gebleicht wird, unterscheidet man die Breit- und die Strangbleiche Die Breitbleiche ist theoretisch richtiger, da bei ihr Flecken, Knicke und Fadenverschie-

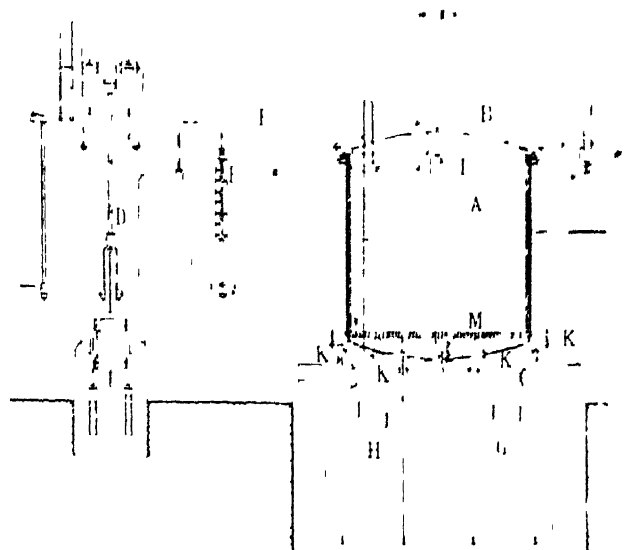



Abb 32 Vakuumbleichapparat von U. PORNITZ & Co, Chemnitz

bungen nicht so leicht eintreten können. Sie bietet aber noch so große technische Schwierigkeiten, daß man, wo es eben möglich ist, die leichter und schneller auszuführende Strangbleiche vorzieht. Abgesehen von schwerer, dichter und sonstwie empfindlicher Ware werden Baumwollgewebe fast durchweg der Strangbleiche unterworfen. Die Stuckbleicherei ist nicht so einfach, weil es sich hier nicht nur um die Entfernung der der Rohfaser entstammenden Verunreinigung handelt, sondern auch die zum Schlichten der Kette verwendeten Appreturmittel, wie Stärke, Fette, Ton, Bittersalz, Glaubersalz, beseitigt werden müssen

Die Strangbleiche hatte von jeher mit dem Übelstand zu kämpfen, daß das Gewebe infolge des zusammengefalteten Zustandes sich leicht ungleichmäßig bleichte, was ortliche Flecken und Knicke zur Folge hatte. Dieser Übelstand wurde besonders begünstigt durch längeres Ablagern der Ware. Während des Kochens im Beuchkessel läßt sich letzteres nicht vermeiden; im übrigen aber drängt die ganze Entwicklung auf einen fortlaufenden Betrieb hin, und das in Abb. 38 veranschaulichte Verfahren von THIES-HERZIG-MATHESIUS-FREIBERGER, bei dem der Bleichprozeß ohne Unterbrechung fortschreitet, stellt wohl nach dieser Richtung hin das Vollkommenste dar, was sich heute erreichen läßt.

Die Stückbleiche

Die Stückbleiche beginnt mit der „Vorappretur".

Die Rohware wird mit bleichbestandigen Farben — Asphalt in Terpentinöl, Teer, Silbertinte, Anilinschwarz — oder durch Einsticken gezeichnet, mit der Heftmaschine stückweise zu der gewünschten „Bleichpost" von bis zu 12000 *kg* zusammengeheftet und zunächst zur Erzielung einer glatten Oberfläche gesengt Abb 33 und 34 zeigen eine Gassengmaschine mit vier Brennern der Maschinenfabrik FR GEBAUER, Berlin, in Schnitt und Ansicht

Abb 33. Gassengmaschine mit 4 Brennern von FR GEBAUER, Berlin

Der Warenlauf ist verschieden, je nachdem 1- oder 2seitig gesengt werden soll Bei 1seitigem Sengen geht die Ware uber die Lattenbremse *A* und Leitwalzen *B C D F F* am ersten Brenner *G*, dann uber ebensolche Leitwalzen am Brenner *H*, hierauf durch das Zugwalzenpaar *J J'* und uber ahnliche Leitwalzen an den Brennern *K* und *L* vorbei Den Schluß macht der Funkentoter *M*, 2 Walzen, deren untere in einem Wassertrog läuft. Bei 2seitigem Sengen lauft die Ware von der Lattenbremse *A* zuerst uber die Leitwalze A_1 zum Brenner *H* und von hier zu den Brennern *G, K* und *L* u s. w Jeder Brenner sengt das Gewebe 3mal, nämlich zunachst tangential, dann transversal und schließlich wieder tangential (Abb 35) Die den Brennern zunachst liegenden Leitwalzen

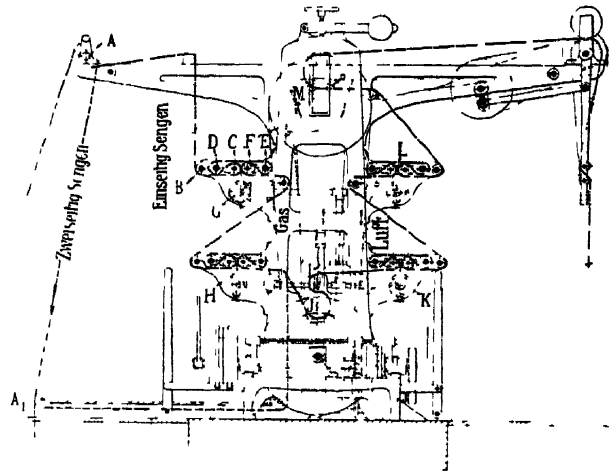
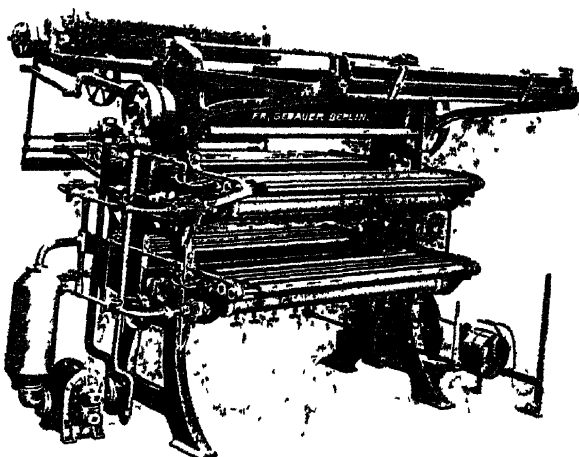



Abb 34 Gassengmaschine mit 4 Brennern von FR GEBAUER, Berlin

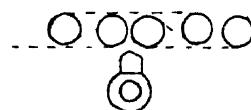



Abb 35 Gewebeführungsapparat

sind zum Kühlen eingerichtet Die Brenner sind drehbar gelagert und können mittels Handrades und Räderübersetzung augenblicklich abgestellt werden Ein Ventilator saugt Gas und Luft gleichzeitig an und drückt das Gemisch durch ein Mischgefaß nach den einzelnen Brennern Um die Flamme der Warenbreite anzupassen, werden durch Ventile mit Spindel und Handrad einzelne Kammern der Brenner geöffnet oder geschlossen.

Rauhware darf natürlich nicht gesengt werden Für Velvets, feinere Satins und Futterstoffe zieht man die Plattensenge (Abb. 36) vor Der Stoff wird hier über stark erhitztes Kupfer hinweggezogen, dadurch schärfer abgesengt und glanzender.

Gewebe, die bedruckt werden sollen, laufen meistens nach dem Sengen in die Längsschermaschine (s. Bd. **I**, 560, Abb. 180) ein, damit Knoten und stärkere unebene Stellen abgeschoren werden Häufig wird allerdings auch nach vollzogener Bleiche geschoren, um die inzwischen wieder entstandenen Flaumhaare wegzuscheren Die Fadenenden werden, bevor sie das Schneidezeug erreichen, durch eine Bürste hochgerichtet.

Abb. 36. Plattensenge von C G HAUBOLD H. G, Chemnitz

Ein Teil der Gewebe wird weder gesengt noch geschoren, sondern gerauht, d. h besonders die Schußfäden werden oberflächlich angerissen, um eine pelz- oder filzartige Beschaffenheit auf einer oder beiden Seiten hervorzubringen (s Bd **I**, 561, 181). Nach dem Sengen und Scheren folgt das Mercerisieren, wenn solches gewünscht wird (s. Bd. **II**, 148).

Bleichen Nach der Vorappretur beginnen die eigentlichen Arbeiten der Bleiche, zunächst das Entschlichten. Unerläßlich ist es für Druckware, in anderen Fällen kann es auch unterbleiben, da es nur dazu dient, den Beuchprozeß vorzuarbeiten Es gibt 4 Wege zur Aufschließung der stärkehaltigen Schlichte: 1. Vergärenlassen, 2. Hydrolyse durch Säuren, 3 Lösen in heißer verdünnter Natronlauge und 4. Oxydation

1. Man läßt das aus der Sengerei oder Rauherei in breitem Zustande kommende Gewebe durch einen Porzellanring in gefaltetem Zustande in eine Waschmaschine (s. u.) und darauf in Bottiche einlaufen, die mit 20—30° warmem Wasser gefüllt sind Die tagelang dauernde und leicht faulig werdende Gärung läßt sich durch Zusatz von Malzauszug oder noch besser Diastafor und Novofermasol der DEUTSCHEN DIAMALT-GESELLSCHAFT, München, beschleunigen (s Diastatische Malzextrakte und *Chem.-Ztg.* **1906**, 219, *Melliands Textilber* **1925**, 183) Dem gleichen Zweck dienen Biolase der *I G* (*Melliands Textilber* **1925**, 184), Degomma von ROHM & HAAS in Darmstadt und Rinderpankreas (s auch *D R. P.* 359 597 der WYLA-WERKE, Weil in Baden)

2 Das Entschlichten mit Säure erfordert mehr Vorsicht, damit nicht Eintrocknen und Carbonisation eintritt Doch ist das Verfahren billiger und entfernt auch Rostflecken Man tränkt mit heißer 1%iger Salz- oder Schwefelsäure auf der Waschmaschine (s u) Früher ließ man über Nacht liegen, FREIBERGER zieht auch hier den fortlaufenden Betrieb vor

3. Billig ist auch das Entschlichten durch alkalische Lösungen Man kann 1- bis 2%ige Abfallauge von der Mercerisation oder alte Kochlauge verwenden, die damit getränkte Ware wird einige Stunden in einem Behälter mit Lattenrost liegen gelassen.

4 Die Entschlichtung mit Perborat („Obor") ist schon S 137 erwähnt worden Man soll die Ware in eine Lösung von 0,1- 0,2% Perborat einlegen, langsam zum Kochen treiben und $^1/_2$—1h kochen Die Entschlichtung mit Aktivin (s Bd I, 192) — 1—5% kochend — empfahl R HALLER, Spinner und Weber **1924**, 11

Nach dem Entschlichten folgt gründliches Spülen auf sog. Strangwaschmaschinen oder Clapots (clapoter = plätschern), die unter Druckerei beschrieben werden.

Von der Waschmaschine läuft die Ware durch 2 Quetschwalzen zum Beuchkessel. Bei der Kalkbeuche wird vorher auf der einer Strangwaschmaschine ähnlichen „Kalkmaschine" mit 3–7% Kalk vom Gewicht der Ware hergestellter Kalkmilch getränkt. Während in England die liegenden Mather-Kiers sich eingeführt haben, in die die außerhalb zu füllenden und zu entleerenden Wagen eingefahren werden (Abb. 29), hat man in Deutschland auch in der Stückbleicherei stehende Kochkessel, in die man die Ware schnell und sachgemäß durch den Rüsselapparat von MATHESIUS (Abb. 38, *D. R. P* 209 457) einlegt.

An einen oberen, trichterförmigen, in kardanischen Gelenken aufgehängten Teil *F* setzt sich eine Anzahl fernrohrartig ineinander verschiebbarer Rohre, der „Rüssel", an. Das untere gekrümmte Rohr läßt sich je nach Kesselfüllung in die gewünschte Höhe schieben. Der auf einer Haspel befindliche Warenstrang wird auf seinem Wege durch Trichter und Rüssel von einem Flottenstrom mitgenommen, den eine Zirkulationspumpe *E* erzeugt.

Behufs gleichmäßiger Durchdringung des Bleichgutes mit Beuchlauge wendet FR. GEBAUER, Berlin, seinen Sektions-Bleichkochkessel mit verlängertem Vorwärmer (Abb. 37) an.

Abb. 37. Sektions-Bleichkochkessel von FR. GEBAUER, Berlin

A ist der Doppelmantel, *B* das durchlöcherte Standrohr, *C* der durchlöcherte Doppelboden. Nach dem Einlegen der Ware saugt die Pumpe *E* die Lauge durch Ventil *D* an und fördert sie durch Vorwärmer *F* und Ventil *G* auf das Verteilungssieb *H*. Dann wird Ventil *D* geschlossen und *J* und *M* geöffnet. Die in der Ware enthaltene Luft kann durch Rohr *N* und Ablaßventil *M* entweichen. Das Ventil *K* dient zum Abfluß der Lauge nach beendigter Kochung (etwa 6 h). Durch Ventil *L* wird direkter Dampf von mindestens 3 *Atm* in den Vorwärmer *F* eingeführt. Da die Kochlauge durch den perforierten Mantel *A* das Gewebe in allen Schichten durchdringt, um durch *B* wieder abgesaugt zu werden, so kommt es häufiger mit neuen Laugenmengen in Berührung, und das Beuchen erfolgt in kürzerer Zeit.

Die kalkgebeuchte und im Kessel gespülte Ware wird auf der Waschmaschine gewaschen, abgequetscht und auf der Säuremaschine durch Schwefelsäure ($^1/_2$–2° *Bé*) genommen („braunes" Säurebad). Nach halbstündigem Liegenlassen und gründlichem Waschen wird in den Beuchkessel zurückgebracht und mit 2% Ätznatron und 2% calcinierter Soda 3–4h bei 3 *Atm.* Druck gekocht. Für Druckware empfiehlt sich der Zusatz von Harzseife (S. 137).

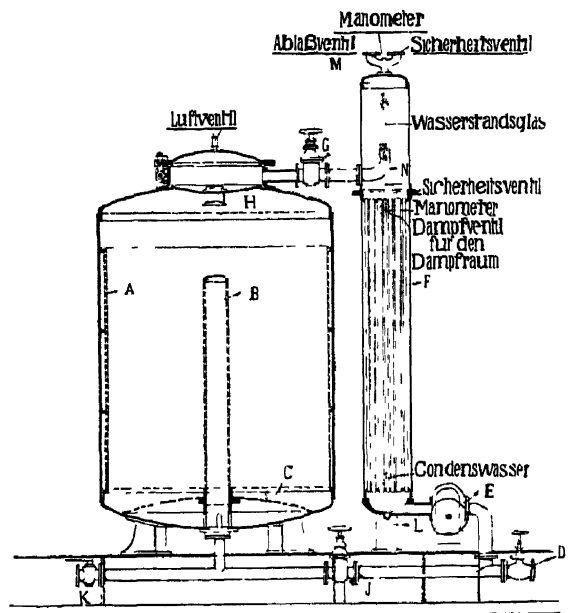
Nach der Kochung wird im Kessel heiß und dann kalt gespült und auf der Waschmaschine gewaschen. Die noch hellgelb aussehende Ware wird nun gechlort nach drei maschinell verschiedenen Verfahren:

1. Tränken mit Hypochloritlösung und Ablegen in besonderen Räumen.
2. Einlegen in die Hypochloritlösung selber.
3. Bleichen im Vakuumapparat (Abb. 32).

Nach dem Chloren wird auf der Waschmaschine gewaschen, abgequetscht, gesäuert („weißes" Säurebad) und zum Schluß ein Antichlor, meist $Na_2S_2O_3$, gegeben.

Nunmehr wird die ausgequetschte Ware auf dem Strangöffner breitgezogen, auf einer Breitstreckmaschine gespannt und meist auf Zylindertrockenmaschinen oder Spannrahmen (Bd. I, 588 Abb. 178) getrocknet.

Die Strangbleiche nach THIES-HERZIG-MATHESIUS-FREIBERGER.

Dieses vor 30 Jahren eingeführte Verfahren bewältigt große Bleichposten in einem Arbeitsgang. Die in Abb. 38 im Schnitt gezeichnete Beuchkesselanlage, System THIES-HERZIG-MATHESIUS, fällt durch das Vorhandensein zweier Hilfskessel *B* auf, von denen in der Abbildung nur einer, rechts von dem eigentlichen Beuchkessel *A*, zu sehen ist. Sie dienen abwechselnd zur Entlüftung von *A* und zur

Aufnahme der Lauge. Durch die Deckelöffnung des Beuchkessels läßt sich ein Laugenverteilungsballon („Spritzballon“) auf die zwischen 2 Rosten befindliche Ware auflegen. Der zylindrische Untersatz, in dem die das Beuchgut durchsickernde Lauge sich sammelt, um der Kapselpumpe *E* zuzufließen, die es durch den Vorwärmer *C* mit dem Kondensator *D* im Kreislauf wieder nach oben fördert, stellt den Druckunterschied zwischen den leeren Raumen oberhalb und unterhalb der eingeschichteten Ware her.

Auch in chemischer Beziehung weist das Verfahren nach THIES-HERZIG-MATHESIUS Vorteile auf. Die Kalkbeuche war zwar umständlich, lieferte aber gleichmäßig weiße und schöne Ware, wahrend die einfachere Natronbeuche ungleichmaßig wirkte, da die Lauge beim Eindringen in das Beuchgut allmählich neutralisiert wurde. Sie mußte meist 2mal angewendet werden, machte ein stärkeres Chloren erforderlich und gab daher flaumige und schnell vergilbende Ware

Diese Mängel beseitigten THIES-HERZIG-MATHESIUS, indem sie die Hauptbleiche im Kochkessel durch möglichste Entfernung der Schmutzbestandteile vornahmen und dem Chlor nur die Aufgabe ließen, zu schonen und die Bleichung zu vollenden. Diesen Zweck erreicht man, indem man die Natronlauge bis auf 4—5° *Bé* verstärkt. Die so wichtige Entlüftung des Beuchkessels wird in folgender sinnreicher Weise bewirkt

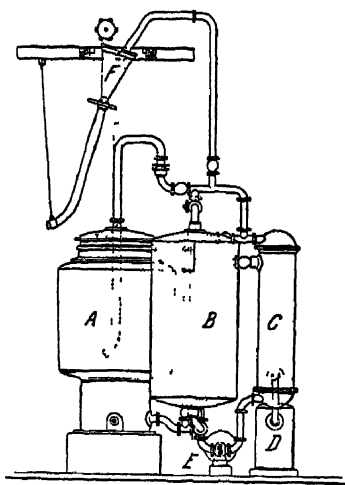



Abb 38 Beuchkesselanlage THIES-HERZIG-MATHESIUS der ZITTAUER-MASCHINENFABRIK A.-G.

Aus dem einen der Hilfskessel *B* wird die ihn ganz erfullende Lauge von der vorhergehenden Kochung bei 60° von unten in den Beuchkessel eingepumpt, die dort vorhandene Luft vor sich herschiebend und austreibend. Der Hilfskessel *B* wird dabei verschlossen gehalten, wird mithin luftleer Ist der Beuchkessel bis oben hin mit Lauge gefullt und nach Verschluß unter einen Druck von 3 *Atm* gekommen, so wird durch Hahnumstellung die Lauge in den luftleeren Raum des Hilfskessels *B* hinein fein verstaubt, wobei ihr die letzten Anteile Luft entzogen werden Von hier gelangt die sich unten ansammelnde Lauge zum Rohrenerhitzer *C*, wo sie wahrend des Kreislaufs langsam angeheizt wird Wenn der Dampfdruck auf etwa $1^1/_2$ *Atm* gestiegen ist, kann die in *B* angesammelte Luft abgeblasen werden, so daß das System ganz gasfrei geworden ist Inzwischen ist auch der Rest Alkali in der alten Lauge bis auf etwa 5% verbraucht worden, und die Lauge kann selbst durch ihren Eigendruck abgeblasen werden, bis der Dampfdruck auf $^3/_4$ *Atm.* gesunken ist Luft kann also noch nicht eintreten Nun wird verschlossen und frische, 4gradige, im zweiten Hilfskessel *B* zum Sieden erhitzte Lauge von oben her auf die Ware gepumpt Ihre Menge entspricht nur dem vierten Teil des Beuchkesselinhalts, sie nimmt daher die Form eines leicht beweglichen, kleinblasigen Schaumes an, der alle Teile der eingeschichteten Ware in schnellem Kreislauf durchdringt Durch den Rohrenerhitzer *C* wird der Dampfdruck bis auf $2^1/_2$ *Atm.* gebracht und $4^1/_2{}^h$ dabei gehalten Nach beendigter Kochung wird der Beuchkessel zunachst mit siedendem Kondenswasser, das in *D* gesammelt und nach einem der Hilfskessel *B* befordert wurde, vollstandig gefullt Der Inhalt wird als gebrauchte Lauge einem der Hilfskessel *B* zugefuhrt, dabei muß er den Rohrenkessel *C* durchstreichen, wo er durch gleichzeitig im Gegenstrom hindurchstromendes kaltes Wasser auf 65° abgekuhlt wird, wahrend das erhitzte Wasser in den Beuchkessel geleitet wird Die Ablauge hat nur eine bernsteingelbe Farbe im Gegensatz zu den fruher immer braunen Kochlaugen Sie kann daher zum Zweck ihrer Ausnutzung zur nachsten Kochung vorteilhaft gleich wieder verwendet werden.

Abb 39 Continue-, Saure- und Chlorungsapparat der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G.

Das Auswaschen, Chloren und Sauern geschieht nach dem System THIES-MATHESIUS fortlaufend auf hintereinander geschalteten Maschinen Abb 39 zeigt einen solchen Continue-, Saure- und Chlorungsapparat, in dem die Ware nur 20—30′ in der Behandlungsflüssigkeit zur Ruhe kommt, um dann sofort der nächsten Maschine zugefuhrt zu werden Noch besser ist dem schnellen Warengang von $3^2/_3$ *m* in der Sekunde die sog Bemberg-Rutsche gewachsen Hier bewegt sich die Ware in einem Holzschacht und über eine anschließende Rollenbahn, was 15—20′ dauert (H. KORTE, *Ztschr. ges Textilind* **1927**, 496). Diese kurze Ein-

wirkungsdauer wird durch das Erwärmen der Bäder ermöglicht. FREIBERGER gibt das Chlor (1 *g* in 1 *l*) 37° warm (*Ztschr. angew. Chem* **1916**, 397) einmal alkalisch, dann mehrmals schwach sauer, wodurch er die letzten Pektinreste, die ein Nachgilben des gebleichten Stoffes zur Folge haben würden, entfernt. Für das Säurebad schreibt FREIBERGER 7 *g* Schwefelsäure und 0,03 *g* wirksames Chlor in 1 *l* bei 37° vor.

Der Verbrauch an chemischen Hilfsstoffen und Kohle für 100 *kg* Stoff betrug nach FREIBERGER in *kg*

	Vor 1914	Nach 1918	
SOLVAY-Soda	4,6	4	(Wiederbrauchbarmachung der Lauge *Melliands Textilber.* **1921**, 345)
Kalk	2,6	5	
Schwefelsäure	2,6	4,7	
Chlorkalk	0,52	0,52	
Kohle	17,5	18,3	
Entsprechend Dampf	140	110	(nach dem alten Verfahren 250 *kg*)

H. KORTE (*Ztschr. ges Textilind* **1927**, 497) veröffentlicht folgende Zahlen

	THIES-Bleiche	Gewöhnliche Kochbleiche
Ätznatron	4,5 –5,3	5 –8
Schwefelsäure	3,5 –4,1	3,7–4,2
Wirksames Chlor	0,19–0,25	0,2–0,6

Die MOHR-Bleiche

Im geraden Gegensatz zu der vorstehenden „THIES-Bleiche" steht diese nach ihrem Erfinder ROBERT MOHR in Eibergen in Holland genannte Bleiche. Ihre Hauptmerkmale sind nach MOHR (*Melliands Textilber.* **1925**, 909):

1. Fortfall der Hochdruckkochung. 2. Ruhen der Ware während des ganzen Bleichens 3 Halten der die Waren durchströmenden Flotten unter einem hydraulischen Druck von 2–3 *Atm.* 4 Besondere Apparatur nach R MOHR, *D R. P.* 311 546, geliefert von der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G

MOHR unterscheidet bei seinem durch *D. R. P.* 388 925, 410 106 und 421 906 geschützten Verfahren 3 Abschnitte·

α) Die Ware wird in ununterbrochenem Lauf gesengt und entschlichtet. Die von der Senge kommende Ware wird mit Altlauge aus dem Bleichkessel getränkt, gedämpft und in Einweichbottiche abgelegt.

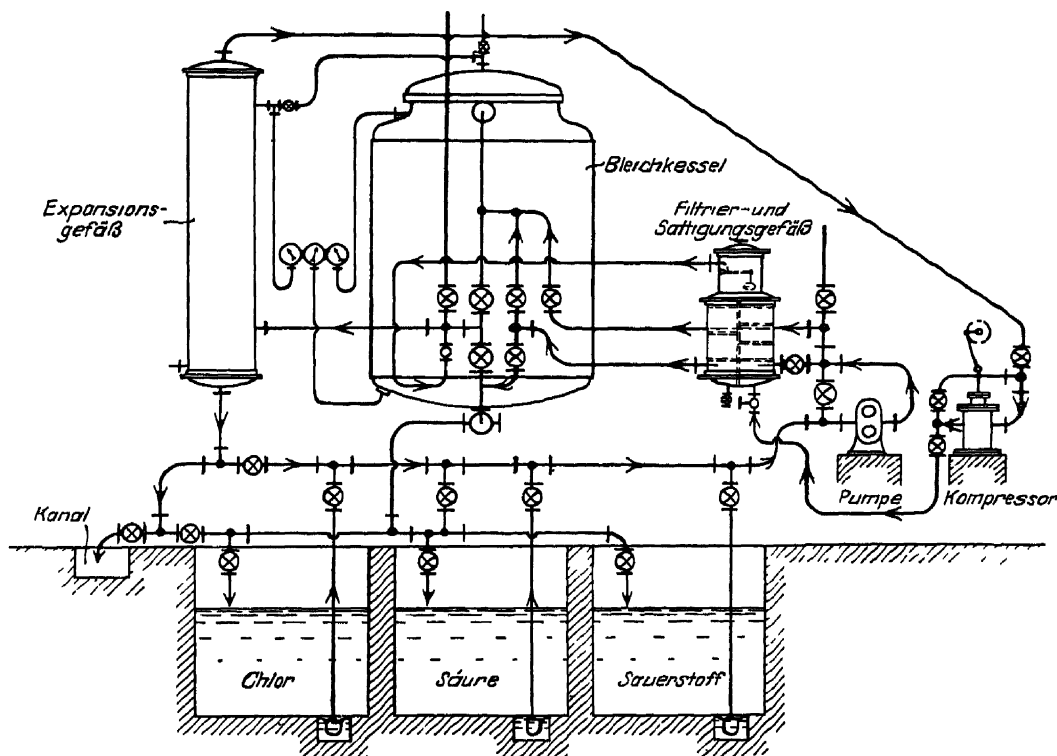



Abb. 40
Schema einer Sauerstoff-Kaltbleichanlage, Patent MOHR der ZITTAUER MASCHINENFABRIK, Zittau.

β) Die Ware durchläuft mehrere Strangwaschmaschinen und wird im Bleichkessel (Abb. 40) gechlort, gewaschen, gesäuert und mit 60—80° warmer Peroxydflotte behandelt.

γ) Die Ware wird ausgefahren und auf 3—4 Waschmaschinen gespult.

Die tägliche Erzeugung von 6000 *kg* Doppelstrang erfordert 26—28ʰ Arbeit von Jugendlichen und 35—37ʰ von Erwachsenen

Der Verbrauch an Kohle beträgt im Abschnitt α) 200—300, im Abschnitt β) 400—600 *kg*.

H KORTE (*Ztschr ges Textilind* **1927**, 498) fand folgenden Verbrauch an chemischen Hilfsstoffen fur 6000 *kg* Gewebe in *kg*·

Chlorkalk (30%ig)	200	Natriumthiosulfat .	15
Seife .	30	Kohle fur Dampf	500
Schwefelsaure .	100	Anthrazit für das Heizen der Senge . .	300
Natriumsuperoxyd .	54	Wasser .	400
Wasserglas . . .	250		

Die MOHR-Bleiche wird von FREIBERGER (*Melliands Textilber.* **1926**, 148) getadelt, von A. GRUNERT (*Leipz. Monatsh. f Textilind.* **1926**, 481 und *Melliands Textilber.* **1927**, 50) und L. KOLLMANN (*Melliands Textilber.* **1927**, 270) gelobt

Die Breitbleiche.

Die Fehler der alten Strangbleiche und die Ungeeignetheit gewisser Stoffe, wie Moleskins, Pikees, Satins, fur die Strangbleiche haben immer wieder zu Versuchen angespornt, das Bleichen in voller Warenbreite zu verbessern

Die erste Breitbleicheinrichtung stammt von FRIES-CALLOTT in Gebweiler (1854) Er arbeitete auf den in der Farberei gebräuchlichen Jiggern, konnte aber nicht viel ausrichten, da er ohne Druck kochen mußte. BENTZ, EDMESTON & GRETHER, Manchester (*E P* 5590 [1889]), F. GEBAUER, Charlottenburg (*D R. P* 95604), TAGLIANI & RIGAMONTI, Mailand (*D R P* 119 605), und E. WELTER, Muhlhausen i E (*D. R P* 120 447), haben Breitbeuchvorrichtungen fur ununterbrochenen Betrieb mit einem wenn auch geringen Uberdruck geschaffen Aber auch diese eignen sich nur für dunne, leicht zu bleichende Stoffe Fur schwerere, dichtere Stoffe benutzt man liegende Kessel (nach Art des Mather-Kier, Abb. 29, S. 140), in denen sie entweder mit Lauge unter 2 *Atm* Druck gekocht oder nach vorheriger Trankung mit Natronlauge gedämpft werden SCHLUMBERGER, FILS & CO stellten zuerst auf der Pariser Weltausstellung 1899 einen solchen Kessel aus JACKSON & HUNT (*D R P.* 127002) sowie THEIS (*D. R P* 146 200, 165 550) konstruierten ahnliche Anlagen

Die auf das Beuchen folgenden Arbeiten, wie Spülen, Chloren, Sauern u s. w. konnen entweder im Strang wie oben oder schonender auf Breitwaschmaschinen durchgeführt werden.

Uber die in der Baumwollbleiche auftretenden Fleckenerscheinungen s E. RISTENPART, Die Praxis der Bleicherei. Krayn, Berlin **1928**, 201, ebenda auch die Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der gebleichten Ware

Literatur (seit 1910) O DIEHL, Uber gerauhte, gebleichte Baumwollware *Farb Ztg* **1914**, 357 — M. FREIBERGER, Ein Mittel zur Untersuchung des Weiß fur Druck und Weißwaren *Farb Ztg* **1915**, 315, Untersuchung von halbgebleichten, zum Rauhen bestimmten Geweben *Farb Ztg* **1916**, 193, 259, Ergebnisse von Untersuchungen uber Netz-, Filtrierfahigkeit und Durchlassigkeitsvermogen verschiedenartig gereinigter Baumwollwaren *Farb Ztg* **1916**, 321 A KIESEWETTER, Das Bleichen von Copsen und Kreuzspulen *Farb Ztg.* **1914**, 193 — W KIND, Das Bleichen der Pflanzenfasern A Ziemsen, Wittenberg 1922; Der Ersatz der Chlorbleiche durch die Sauerstoffbleiche *Färb Ztg* **1914**, 93, Das Bleichen in kupfernen Waschmaschinen. Farberkalender **1915**, 43 — H RICHARD, Das Bleichen der Wirkwaren *Farb Ztg* **1911**, 306 E RISTENPART, Die Methylenblauzahl als Anzeiger von Bleichschaden *Leipz Monatsschr f Textilind* **1923**, 84, 208, 263, **1924**, 10, 130, **1925**, 307 Chem Technol der Gespinstfasern, Bd. IV, Die Praxis der Bleicherei, Krayn, Berlin 1928 — C SCHWALBE, Zur Bestimmung des Bleichgrades *Farb Ztg* **1910**, 189, Die Chemie der Cellulose 1910/11 — W THOMSON, Schädliche Einwirkung von Chlorkalklosung auf Baumwolle, die Chromoxyd enthalt. Färberkalender **1916**, 171. — A WINTER, Blauen gebleichter Ware *Färb Ztg* **1913**, 181

II. Mercerisation der Baumwolle.

Unter Mercerisation versteht man die Veredlung der Baumwolle durch Behandeln mit starker Natronlauge, wobei eine physikalische und chemische Veränderung der Faser erfolgt.

Geschichtliches JOHN MERCER beobachtete im Jahre 1844, daß beim Filtrieren starker Natronlauge durch Baumwollstoff dieser sich zusammenzog, lederartig, dichter, fester und aufnahmefahiger für Farbstoffe wurde. *E. P.* 13296 [1850]. Bereits vorher hatte der Nürnberger

Professor LEYKAUF am 28 Januar 1847 in Nr. 4 von LEUCHs Polytechnischer Zeitung das Verfahren veröffentlicht, dabei aber im wesentlichen nur die vergrößerte Farbstoffaufnahmefähigkeit betont. Die Industrie lehnte die MERCERsche Erfindung ab, einerseits mit Rücksicht auf die damaligen hohen Kosten der Natronlauge, andererseits im Hinblick auf die gar nicht gewunschte Schrumpfung des Gewebes

Im Jahre 1883 ließ sich die Firma GARNIER & DEPOULLY, Lyon, das Mercerisieren abermals patentieren (*E. P.* 28696) kam aber im weiteren Verlauf dazu, das Schwergewicht auf die Erzeugung von Kreppeffekten zu legen; sie druckte Natronlauge auf Baumwollgewebe oder behandelte Halbseide oder durch Reserven geschutzte Baumwollgewebe mit Natronlauge (*E. P* 8642, *D. R. P.* 30966 [1884])

Im Jahre 1894 bot ihre Geschaftsnachfolgerin, die Firma C. GARNIER & VOLAND, dieses Patent der Krefelder Firma THOMAS & PRÉVOST zur Ausnutzung an. Gewebe, zur Hauptsache aus Seide bestehend und in weiteren Abständen mit Baumwolle durchwebt, sollten der Einwirkung von kalter starker Natronlauge unterworfen werden. Die Baumwolle wurde dadurch verkurzt und die Seide kreppartig Der geforderte Preis von 10 000 M erschien der deutschen Firma zu hoch. Sie lehnte ab, stellte aber eigene Versuche an und wurde dabei auf die durch die Natronlaugebehandlung gesteigerte Farbstoffaufnahmefahigkeit der Baumwolle aufmerksam Unerwunscht war das Einschrumpfen der Ware, wodurch der Anschein erweckt wurde, als sei eine grobere Baumwolle eingeschossen worden. Diesem Übelstand zu begegnen, wurde das halbseidene Gewebe in einen Rahmen eingespannt Dabei erhielt die baumwollene Rückseite einen ungewohnlichen Glanz, ähnlich wie Schappe Auf Grund dieser Beobachtung erstreckten THOMAS und PRÉVOST ihre Versuche auf Baumwolle selbst und veranlaßten die Firma GEBR. WANSLEBEN zum Bau einer Streckmaschine für Baumwollgarn. Sie legten ihre Erfindung in dem *E. P* 18040 und dem *D R. P.* 85564 vom 24. Marz 1895 nieder, die allerdings noch ganz von dem Gedanken der Erzielung der Zweifarbigkeit beherrscht wurden, die Spannung erfolgte nur, um das lastige Einschrumpfen zu verhüten. Das Patent wurde in England unter Bezugnahme auf das von H A. LOWE am 15. Marz 1890 entnommene *E P* 4452 nahezu gleichlautenden Inhalts vernichtet In Deutschland wurde das LOWEsche Patent ebenfalls entgegengehalten; infolgedessen brachten THOMAS & PRÉVOST in ihrem *Zus. P E. P* 20714 [1896] und *D. R. P* 97664 vom 4. November 1895 die Erzeugung von Seidenglanz auf der mit Natronlauge in gestrecktem Zustande behandelten Baumwolle zum Ausdruck Die Patente wurden aber 1902 vernichtet.

Man hat seinerzeit, um das THOMAS & PRÉVOSTsche Patent zu umgehen, andere Mittel und Wege vorgeschlagen, um Baumwolle zu mercerisieren Man wandte solche Mittel an, die die Cellulose schließlich in Hydrocellulose verwandeln, wobei die gequollene oder Hydratcellulose auf halbem Wege sich bildet und, wenn der Vorgang rechtzeitig unterbrochen wird, für sich erhalten werden kann, oder man setzte Mittel zur Natronlauge zu, die angebliche Vorteile gegenüber der Anwendung reiner Lauge bieten sollten

In die erste Gruppe der Hydrocellulose bildenden Mittel gehoren Schwefel-, Salz- und Salpetersaure, Chlorzink-, Jodkalium- und Bariumquecksilberjodid- ($BaJ_2 \cdot HgJ_2$-) Lösungen von genügender Starke (J HÜBNER und W J. POPE, *Journ. chem. Soc. London* **1904**, Nr 8, *Ztschr. Farbenind* **1903**, 315, *Ztschr angew Chem* **17**, 777 [1904]; ferner J HUBNER und F TELTSCHER, *Chem. Ztrlbl* **1909**, II, 1284) Diese Mittel haben alle nicht mit der Natronlauge wetteifern können, da nur diese mit der Quellung vor der Entstehung der gefahrlichen Hydrocellulose Halt macht Dagegen hat man bekanntlich die hydrolysierende Wirkung starker Schwefelsaure auf Cellulose mit Erfolg bei der „Amyloid"-Bildung und Pergamentierung von Papier technisch zu verwerten gewußt.

In die zweite Gruppe der angeblich forderlichen Zusätze gehoren Natriumsilicat (*M L B*, *E P.* 10784, *D R P* 98601 [1898]), Glycerin (*Bayer, E P.* 27050, *D A.* 10126 [1897]), Äther und Rhodanammon (SOCIETE ANONYME DES BLANCHIMENTS, TEINTURES ET IMPRESSIONS, *F P* 264 546) Sie sollten, der Lauge zugesetzt, das Schrumpfen verhindern und doch die Mercerisation gestatten; man sollte also ohne Streckung auskommen. So undenkbar, wie dies theoretisch ist, so unmoglich erweist sich die praktische Ausfuhrung Das gleiche gilt von dem Vorschlag VIEWEGs (*D A* 7215 [1907], *B* **41**, 3269 [1908], Leipz. Farb Ztg 58, 506), Kochsalz der Lauge zuzusetzen, was bereits HUBNER (*Journ chem. Soc London* **1909**, 228) als zwecklos nachwies (vgl. hierzu auch MILLER, *B* **40**, 4903 [1907], **41**, 4303 [1908])

Allgemeines. Für das Verstandnis der Vorgänge ist vor allem eine genaue Kenntnis der Chemie der Cellulose, des Grundstoffs der Baumwolle, erforderlich, namentlich mit Bezug auf das von ihr in verschiedener Weise festgehaltene Wasser Erst die verdienstvollen Arbeiten von SCHWALBE (*B.* **44**, 15 [1911]), VIEWEG (*B.* **40**, 3876 [1907], **50**, 1917 [1924]), OST (*Chem.-Ztg.* **1909**, 197), CROSS (*B* **43**, 3430 [1910]), HUBNER (*Ztschr. angew. Chem* **16**, 600 [1903]), MÖHLAU, E. HEUSER (*Ztschr angew. Chem* **37**, 1010 [1924]) u a. haben einige Klärung auf diesem Gebiet gebracht (vgl. auch Cellulose).

MERCER und später CROSS und BEVAN (Researches on Cellulose 1895), ferner THIELE (*Chem.-Ztg* **25**, 610 [1901]) erklaren die Mercerisation für einen chemischen Vorgang; sie nehmen an, daß sich bei der Einwirkung *konz.* Natronlauge auf Cellulose die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2\ 2\,NaOH$, sog. Natroncellulose, bildet. Diese zerlegt sich beim Waschen mit Wasser, indem sich eine „Kolloidwasser"

enthaltende Cellulose bildet, dieser gab man früher den Namen „Cellulosehydrat", SCHWALBE hat sie aber richtiger als „gequollene Cellulose" bezeichnet, um Verwechslungen mit der („molekular" aufgenommenes Wasser enthaltenden) „Hydrocellulose" zu vermeiden.

Durch Waschen mit Alkohol an Stelle von Wasser kann man die hydrolytische Spaltung der Natroncellulose auf halbem Wege zum Stillstand bringen, wodurch die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ entsteht. GLADSTONE hat diese zuerst erhalten und irrtümlich als Formel der Natroncellulose angenommen (*Journ. chem. Soc London* **5**, 1853).

VIEWEG hat dann nachgewiesen, daß die Natronlauge von der Cellulose in einem gewissen Verhältnis zur Laugenstärke aufgenommen wird (*B.* **40**, 3877 [1907]):

Laugenstärke (*g NaOH* in 100 *cm*³)	0,4	4	8	12	16	20	24	28	33	35	40
Von 100 *g* Cellulose aufgenommene *g NaOH*	0,4	2,7	4,4	8,4	12,6	13	13	15,4	20,4	22,6	22,5

Der erste Halt bei 12,6% *NaOH* entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ *NaOH*, der zweite bei 22,6% der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2\,NaOH$

Diese Abhängigkeit des Mercerisationsgrades von der Laugenstärke wird ungezwungen durch die Annahme einer gegen Wasser unbeständigen, weil hydrolytisch spaltbaren Natroncellulose erklärt. Ebenso wird auch die Abhängigkeit von der Temperatur verständlich. Die Natroncellulose wird umso leichter gebildet und ist umso beständiger, je niedriger die Temperatur ist. Weiter erklärt sich, daß das korkzieherartig gewundene Band der Baumwollfaser sich unter der Einwirkung der Natronlauge zusammenzieht, aufdreht und zum Zylinder rundet. Die Natroncellulose ist eine gallertige, durchscheinende, leicht formbare Masse Sie unterliegt dem Druck der umgebenden Natronlauge, indem sie diesem Druck auszuweichen sucht, nimmt sie die Gestalt an, die bei kleinster Oberfläche den größten Inhalt bietet. So kommt es, daß das korkzieherartig gewundene, abgeplattete Band, als welches die rohe Baumwollfaser unter dem Mikroskop erscheint, sich zusammenzieht, aufdreht und zum Zylinder rundet (Abb. 41)

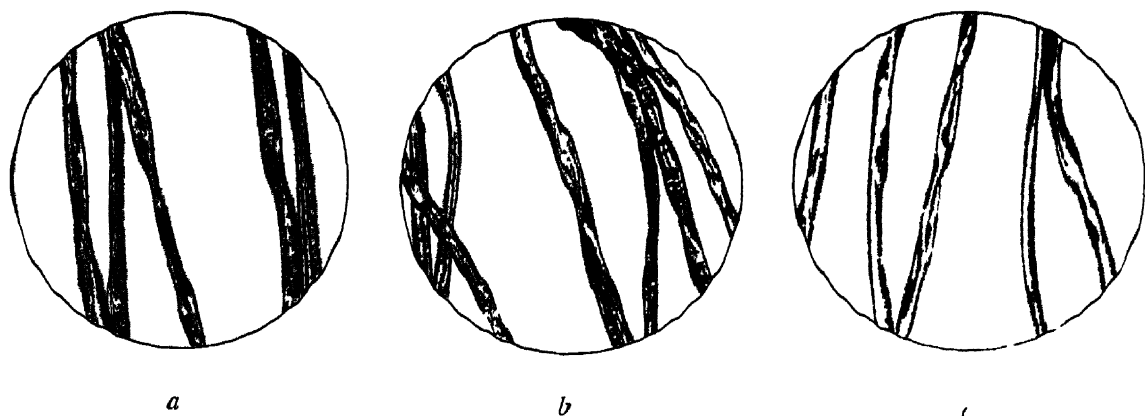



Abb 41
a Baumwolle; *b* mit Natronlauge getränkt aufgequollen, verkürzt, *c* mercerisiert und gestreckt

Die Schrumpfungskraft der Baumwolle in starker Natronlauge ist ganz beträchtlich, so fand LINDEMANN für einen Faden 30er Mako 2fach etwa 21 *g* Die 5–6fache Kraft war erforderlich, um das eingeschrumpfte Garn wieder auf die ursprüngliche Länge auszuziehen Es empfiehlt sich daher, mit der Baumwolle in gestrecktem Zustande in die Lauge einzugehen und nicht erst nachher zu strecken, was leicht zu Fadenbrüchen führen könnte

Die Schrumpfung bewirkt, daß die Faser in nichtgestrecktem Zustande glanzloser ist als die natürliche Baumwolle Die Cuticula hat nicht die gleichen elastischen Eigenschaften wie das Faserinnere, sie wird zusammengestaucht und bekommt Querfalten und Runzeln Wird aber in gestrecktem Zustande mercerisiert, so wird die Cuticula geglättet, und es entsteht der wertvolle Seidenglanz

MINAJEFF (*Ztschr. Farbenind* **1907**, 233) nimmt an, daß die Cuticula beim Mercerisieren erhalten bleibt, ihre Halbdurchlässigkeit hat das Auftreten osmotischen Druckes zwischen Faser und Lauge zur Folge HALLER dagegen (*Ztschr angew Chem* **1908**, 267) hat bei der Behandlung mercerisierter Baumwolle mit Kupferoxydammoniak keine Cuticula mehr gefunden Wahrscheinlich hängt die Erhaltung der Cuticula von der Behandlung vor, bei oder nach dem Mercerisieren ab Seiden-

glanz kann nur dann zustande kommen, wenn wirklich die einzelne Faser gestreckt gehalten wird. Das ist aber nur bei langstapeliger Baumwolle der Fall; hier haben die einzelnen Fasern infolge ihrer Länge genügend Halt aneinander, um der Schrumpfung nicht folgen zu müssen. Kurzstapelige Fasern rutschen dagegen aneinander entlang, schrumpfen und erhalten keinen Glanz.

Die mercerisierte Baumwolle besitzt alle Eigentümlichkeiten der gequollenen Cellulose. Diese Eigentümlichkeiten gestatten nicht nur ihre Erkennung, sondern auch die Messung des Quellungsgrades. Auf Grund der mikroskopischen Untersuchung allein kann man kein Urteil darüber fällen, ob mercerisierte Baumwolle vorliegt oder nicht. Eine mercerisierte Baumwolle kann und muß sogar immer noch eine ganze Anzahl von Fasern enthalten, die sich infolge gewisser unvermeidlicher Unvollkommenheiten des Mercerisierungsvorgangs der Einwirkung der Lauge entzogen haben und daher noch alle äußeren Kennzeichen der nichtmercerisierten Baumwolle, also vor allem die korkzieherartigen Windungen, aufweisen. Ebensogut kann andererseits nichtmercerisierte Baumwolle sog. unreife Fasern enthalten, die einen glatten, geraden Verlauf zeigen und daher fälschlich als mercerisiert angesprochen werden konnten. Schöne Mikrophotographien mercerisierter Baumwolle haben H. LANGE (*Färb. Ztg.* **1898**, 197) und W. MASSOT (*Leipz. Monatschr Textilind.* **1903**, 375) beschrieben.

Als Eigentümlichkeiten der gequollenen Cellulose und mithin auch der mercerisierten Baumwolle sind anzusprechen·

1. Der größere Feuchtigkeitsgehalt (SCHWALBE, *Ztschr angew. Chem.* **20**, 2166 [1907], **22**, 197 [1909], *B.* **40**, 4523 [1907]; *Färb. Ztg* **19**, 189, 277 [1908]; über die Bestimmung der Feuchtigkeit s. SCHWALBE, *Ztschr. angew. Chem.* **21**, 400, 1327 [1908]). 2. Die Zunahme an Festigkeit in nichtgestrecktem Zustande um über 50%, im gestreckten um über 30%. 3. Die Beständigkeit der blauen Jodverbindung gegen Waschen. Sie liefert das untrüglichste Kennzeichen der Mercerisierung (LANGE, *Färb Ztg.* **14**, 369 [1903]). Je stärker mercerisiert war, umso länger muß man waschen, um die Jodverbindung zu entfärben (s. auch HÜBNER, *Färb. Ztg.* **19**, 113 [1908]; *Chem.-Ztg.* **32**, 220 [1908]). 4 Das gesteigerte Anfärbevermögen (E KNECHT, *Chem.-Ztg. Repert.* **32**, 272, 314 [1908], J Soc. Dy. Col. **1908**, 68).

Nach E JUSTIN-MUELLER (Bl Rouen **1905**, 35 und *Ztschr Farbenind.* **1904**, 252, 332) und W P DREAPER (LAUBERs Handbuch des Zeugdrucks, II. Suppl-Bd. **1910**, 300) erklärt sich das stärkere Anfärbevermögen der mercerisierten Baumwolle aus ihrer erhöhten Quellung sie behält den bei der Natronlaugebehandlung entstandenen gelatinösen Zustand auch nach dem Auswaschen mehr oder weniger bei und besitzt dementsprechend ein größeres Adsorptionsvermögen W SCHAPOSCHNIKOFF und W. MINAJEFF fanden, daß von Indigo, Salzfarben, Tannin, Schwefelfarben 40%, von Eisfarben 4 – 10% mehr aufgenommen wurden Bei Manganbister betrug die Mehraufnahme 12½, bei Eisenchamois etwa 40%, dagegen war die Ablagerung von Beizen bald größer, bald geringer (*Ztschr. Farbenind* **1903**, 257, **1904**, 163; **1905**, 81; **1907**, 233, 252, 309, 345) Daß der Quellungsgrad und mithin das Anfärbevermögen mit zunehmender Trocknung abnimmt, ist eine Tatsache, die jedem Färber mercerisierter Baumwolle bekannt sein muß, will er nicht von unliebsamen Ungleichmäßigkeiten im Ausfall der Färbung überrascht werden Es gibt daher nur 2 Möglichkeiten, um sicher gleichmäßige Färbung zu erhalten Entweder wird die mercerisierte Baumwolle in frischem, noch ganz feuchtem Zustande gleich nach dem Mercerisieren gefärbt, oder sie wird vorher einer scharfen, durchgehend gleichmäßigen Trocknung unterzogen. Da das erste Verfahren sich nur in seltenen Fällen verwirklichen läßt, so wird in der Regel vor dem Färben getrocknet

5 Die gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Ätznatron. Sie ist von VIEWEG zur Bestimmung des Mercerisationsgrades benutzt worden (*B* **40**, 3876 [1907], *Chem.-Ztg Repert* **32**, 27 [1908], *Färb. Ztg* **19**, 168 [1908]). 6. Die gesteigerte Hydrolysiergeschwindigkeit. Die Hydrolysiergeschwindigkeit wird gemessen durch den Unterschied zwischen Hydrolysierzahl (SCHWALBE, *Ztschr. angew. Chem.* **21**, 1323 [1908], **22**, 197 [1907]) und Kupferzahl (SCHWALBE, *B* **40**, 1347 [1907])

Ausführung der Mercerisation im großen.

Baumwolle läßt sich nur als Strähne oder als Gewebe mercerisieren, da nur diese Erscheinungsformen die maschinelle Bearbeitung gestatten Alle Versuche, die nicht oder nur halb versponnene Faser der Natronlaugebehandlung zu unterwerfen,

müssen als gescheitert betrachtet werden (F. ERBAN, *Leipz. Monatschr Textilind.* **1907**, 349, s. auch *D. R. P.* 124135, 145582, 177166, 181927, 204512 und 209428).

Von den oben angeführten neuen Eigenschaften, die die Baumwolle durch das Mercerisieren annimmt, erscheinen drei wertvoll genug, um im Verfahren des Großbetriebs angestrebt zu werden: 1. Die bei örtlicher Behandlung mit Lauge eintretende Schrumpfung, auf der die Erzeugung von Krauselung (Krepp) beruht. 2. Die bei der Behandlung mit Lauge ohne Spannung eintretende Verdichtung, Verfestigung und Elastizitätserhöhung, auf der neben anderem hauptsächlich die Erzeugung des Limbacher Wildleders beruht. 3. Der bei der Behandlung mit Lauge unter Spannung entstehende Seidenglanz, die weitaus wichtigste der 3 Erscheinungen.

1. Kräuselung. Unter der örtlichen Einwirkung der Natronlauge zieht sich der Stoff zusammen; die nicht betroffenen Teile werden dadurch gezwungen, sich zu kräuseln. Man kann dabei auf zweierlei Art verfahren, entweder auf dem Wege des direkten Drucks oder mit Hilfe des Reservedrucks.

Nach Angaben der *BASF* (Grundzüge für die Anwendung der Farbstoffe der *BASF* auf dem Gebiete der Druckerei, S 343) druckt man z. B eine Verdickung aus 350 *g* Senegalgummi (40%ig) und 650 *g* Natronlauge (40° *Bé*) und fuhrt 2–3′ im breiten Zustand uber Leitrollen, damit die Natronlauge genügend einwirken kann, oder man druckt z. B. eine Reserve aus 650 *g* Gummiverdickung (1 1) und 350 *g* Wasser auf, trocknet und nimmt durch Natronlauge, in beiden Fällen wird zum Schluß gewaschen, gesäuert und gespült.

2. Limbacher Wildleder. Die Mercerisierung von Garnen ohne Spannung hat wenig Bedeutung erlangt wegen der damit verbundenen Vergroberung der Garnnummer, wo sie trotzdem für gewisse Artikel, z. B Verweben mit nichtmercerisierter Baumwolle zur Erzielung von 2 Farben beim Ausfärben des Stückes in einem Bade, Anwendung findet, bedient man sich der üblichen Garnimpragniermaschinen, die unter Farberei beschrieben werden

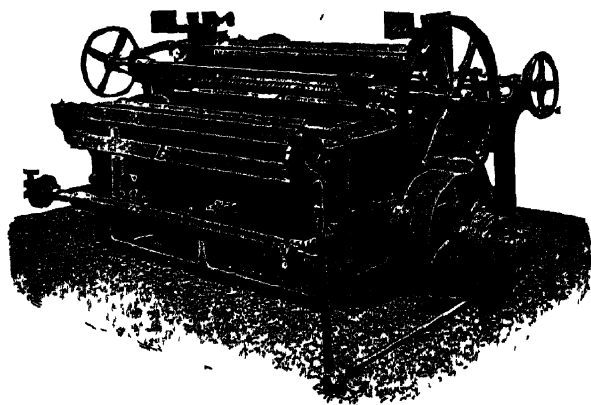



Abb 42 Mercerisiermaschine für Wirkwaren von C. G HAUBOLD A.-G, Chemnitz

Viel wichtiger ist die Laugenbehandlung von Wirkwaren fur die Herstellung von sog. Wildlederimitation geworden, wie sie besonders im Limbacher Bezirk ausgeführt wird. Die Ware wird auf einer Klotzmaschine (Abb 42) mit Natronlauge getrankt

Die Ware gelangt von dem Baum *a* uber den Breithalter *b* in den die Lauge enthaltenden Trog *c* mit drei eisernen Walzen mit Riefen zum Breithalten, von da uber eine Leitwalze *d* und eine angetriebene, schneller laufende Walze mit Drahtspirale *e* in ein Quetschwalzenpaar *f*, weiter an einem gelochten Dampfrohr und zwischen 2 Wasserspritzrohren vorbei und wird auf der anderen Seite aufgewickelt

3. Seidenglanzerzeugung Hierfür sind nur solche Garne und Gewebe geeignet, in welchen die einzelne Faser wirklich gestreckt werden kann, also in erster Linie langfaserige Gespinste, in denen die Fasern durch gegenseitige Reibung aneinander Halt haben. Kurzstapelige Gespinste müssen scharf gedreht sein, lassen sich dann aber infolge dieser scharfen Drehung nicht so gut mercerisieren, weil die Einzelfaser nicht in der Richtung des ausgeübten Zuges liegt und daher nicht voll von ihm erfaßt wird.

Das Verfahren kann auf zweierlei Weise ausgeübt werden Entweder wird ohne Spannung gelaugt, ausgeschleudert bzw. ausgequetscht und dann auf die ursprüngliche Länge, wenn möglich noch daruber hinaus, gestreckt und in gespanntem Zustande gewaschen, oder es wird in gespanntem Zustande gelaugt, ein wenig uberstreckt und ebenfalls in gespanntem Zustande gewaschen. Heute geht man aus den oben erlauterten Gründen der Kraftersparnis fast nur noch mit dem gespannten Baumwollgarn in die Lauge ein, während für Gewebe noch das erste Verfahren üblich ist.

Für die Einrichtung der zum Ausstrecken und Gespannthalten dienenden Maschinen sind folgende allgemeinen Gesichtspunkte zu beachten.

a) Der Glanz fällt am schönsten bei möglichst großer Streckung aus. Nun läßt sich Baumwolle, die mit Lauge der üblichen Stärke, nämlich 30° *Bé*, getränkt ist, im allgemeinen nur bis zu ihrer ursprünglichen Länge ausstrecken, ohne zu zerreißen; die Praxis hat aber gelehrt, und die Versuche von LINDEMANN haben bestätigt, daß die Bruchdehnung noch um einiges wächst bei einer Erniedrigung der Laugenstärke auf 20—25° *Bé* Dieser Tatsache wird beim Bau der Mercerisiermaschinen, besonders für Stück, insofern Rechnung getragen, als die höchste Streckung erst nach begonnenem Waschen, also wenn die Lauge die erwähnte Verdünnung erlangt hat, bewirkt wird.

b) Die Tiefe der späteren Ausfärbung steht im umgekehrten Verhaltnis zur erfolgten Spannung; mithin färben sich ungleich gespannte Strähnen und Fäden später ungleichmäßig an. Durchaus gleichmäßige Streckung ist daher das erste, was eine Mercerisiermaschine leisten muß.

A. Garnmercerisation.

I. Vorbehandlung. Das Garn wird gesengt (gasiert), ausgekocht und geschleudert. Wichtig ist, daß das Garn möglichst wenig und zugleich gleichmäßig feucht in die Lauge kommt.

II. Laugen Die normale Lauge sei 30° *Bé* stark und 15—18° warm. Man prüfe vor allem, ob die Lauge nicht zu stark sodahaltig geworden ist, da sonst die Angaben über die Dichte trugen, nur der Gehalt an Ätznatron ist von Wert; das Wasser, mit dem auf der Maschine gespült wird, sei weich und klar.

Das Garn wird auf Spannspulen aufgelegt, gespannt, gelaugt, gewaschen und entspannt (Abb. 43). Damit die Faden sich nicht verwirren oder gar zerreißen, empfiehlt es sich, den Spulen einen selbsttätigen Wechsel in der Drehrichtung zu erteilen.

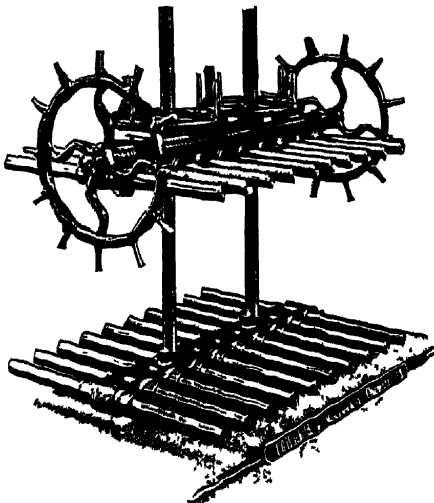



Abb. 43. Garnstreckapparat zum Mercerisieren von C G. HAUBOLD, Chemnitz.

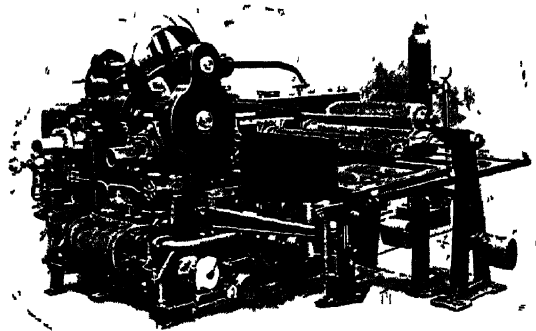



Abb 44 Selbsttatig arbeitende hydraulische Garnmercerisiermaschine, Bauart Gh, von C G HAUBOLD, Chemnitz.

Garnmercerisiermaschinen. Das Spannen mittels Handräder (Abb. 43) führte leicht zu Fadenbrüchen, besonders bei feineren Garnen Man ging daher zur Spannung mittels an Hebeln wirkender Gewichte uber, die so bemessen wurden, daß eine Uberspannung nicht eintreten konnte, da die Spannung elastisch war

So ist die automatische Stranggarn-Mercerisiermaschine Patent PAUL HAHN der NIEDERLAHNSTEINER MASCHINENFABRIK eingerichtet (*D R P.* 123822), s auch *D R P* 243462 von E SCHNEEBELI in Affoltern

Später ging C G. HAUBOLD A.-G in Chemnitz zur Bewegung der Spannwalze durch hydraulischen Druck über Bei Überschreitung des Höchstdruckes schaltete die Pumpe von selbst aus (Bauart Gh für mittlere [Abb. 44] und Bauart Hn für große Leistung).

Neuerdings wird die Spannwalze mit doppelter Kegelstumpffeder angetrieben („Mira-invicta"-Maschine der OLIGWERKE in Montabaur)

Das Revolversystem der Firma J KLEINEWEFERS SOHNE, Krefeld, (Abb 45) hat 6 -8 wagrechte, karussellartig angeordnete Walzenpaare, die auf einer Rundfahrt das Garn die einzelnen Teilvorgange der Mercerisierung durchmachen lassen, das Auflegen und Strecken, das erste Laugen, das zweite Laugen, das dritte Laugen, das Abpiessen, das Waschen mit wenig Wasser zwecks Gewinnung der Waschlauge, das eigentliche Waschen mit heißem und das endgultige Waschen mit kaltem Wasser.

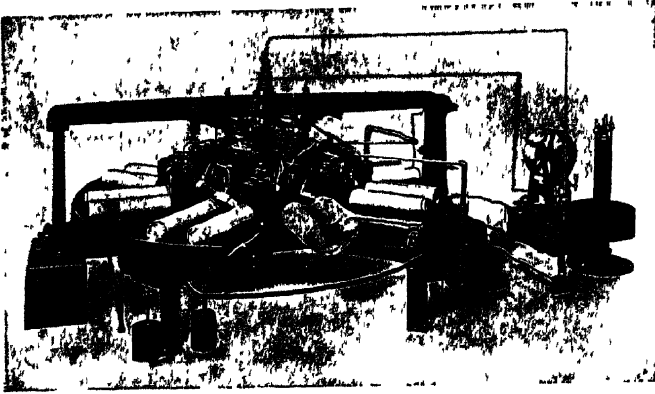



Abb. 45 Automatische Garnmercerisiermaschine, Revolversystem, von J. KLEINEWEFERS SOHNE, Krefeld

Bis etwa 1910 hatten die Färber mehr oder weniger unter der „Kringel"- und „Rundbunt"-Erscheinung zu leiden, einer ungleichmaßigen Anfärbung, die in Strümpfen, Trikotagen und Geweben auftrat, welche aus mercerisiertem Garn gestrickt, gewirkt und gewebt worden waren. Mit Recht suchte man den Fehler beim Mercerisieren und fand folgende Ursache. Wenn das Garn unter Spannung in die Lauge eintritt, so schrumpft der zuerst eintauchende Teil zusammen, dehnt die noch nicht untergetauchten Teile und hindert die vollkommene Durchdringung mit der Lauge Die Folge ist spater ein helleres Anfärben dieser Teile Man kann dem Ubelstande abhelfen, indem man das Garn zunächst ohne Spannung in das Bad bringt und erst nach gleichmäßiger Durchtränkung durch geeignete Stellung der Walzen die Höchstspannung erzeugt.

So bei der Maschine der Maschinenfabriken TILLMANN GERBER SOHNE und GEBR WANSLEBEN, Krefeld (Abb 46)

Nach der *D. P a* 52445 [1910] von P HAHN in Niederlahnstein wird das gespannt eingeführte Garn selbsttatig entspannt und dann wieder gespannt

Fehlerhafte Mercerisierung tritt auch ein, wenn man z. B. das Garn zu dick auf die Walzen auflegt, wobei der den Walzen anliegende Teil weniger gestreckt wird und sich deshalb später dunkler anfärbt Schließlich dürfen sich die Walzenachsen nicht durchbiegen, damit der nach außen, nach dem auflegenden Arbeiter hin liegende Teil des Garnes nicht weniger gestreckt wird als der innere und sich infolgedessen dunkler anfarbt. Das Durchbiegen wird am besten durch eine Verriegelungsvorrichtung an den außeren Enden der Walzenachsen verhindert, so bei der „Mira-invicta"-Maschine.

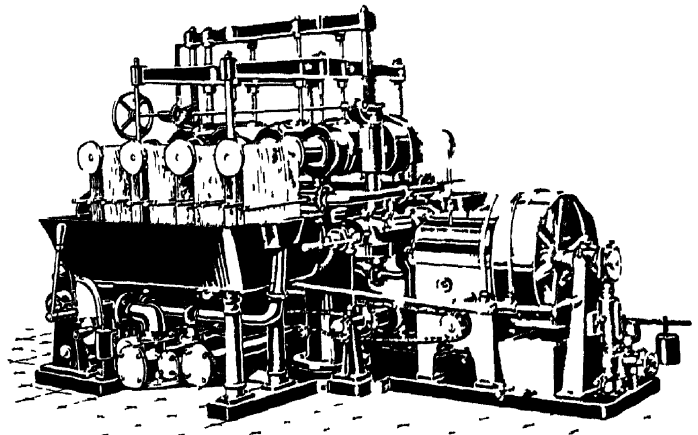



Abb 46
Garnmercerisierautomat mit 8 Walzenpaaren der Maschinenfabrik TILLMANN GERBER SOHNE, Krefeld

III Nachbehandlung mercerisierter Garne Hat man dem auf einer der beschriebenen Maschinen gelaugten, gewaschenen, mit Schwefelsäure abgesauerten und wieder gewaschenen Baumwollgarn Seidenglanz erteilt, so folgen nun die Nachbehandlungen.

Das Garn wird gebleicht (S 141) oder gefarbt Beim Färben mercerisierter Garne spart man 20—30% Farbstoff. Dafür zieht der Farbstoff sehr schnell und daher leicht ungleichmaßig auf. Man ermaßigt daher den Salzzusatz bei substantiven Färbungen und geht lauwarm ein.

Ferner sucht man meistens auch noch den Griff der Seide nachzuahmen, indem man auf ein Bad von etwa 10 *g* Marseiller Seife in 1 *l* stellt, gut ausschleudert und mit einer für die Faser ungefährlichen Säure, wie Milch-, Essig- und Ameisensäure, absäuert. Man verwendet etwa 2—10 *g* Säure in 1 *l*, so viel, daß das Bad am Schluß noch deutlich sauer reagiert. Die Seife kann man auch in das Ausfärbebad geben, wenn substantiv gefärbt wird. Dagegen muß man bei Verwendung basischer Farben das Seifen dem Färben folgen lassen. Von der Verwendung von Schwefelfarbstoffen sieht man am besten ab. Kräftige Abkochung des Garnes vor dem Färben mit Natronlauge (4° *Bé*) oder Laugezusatz zum kochenden Färbebad, wenn angängig, hat eine günstige Wirkung auf den Griff.

Eine ganz beträchtliche Steigerung des Seidenglanzes läßt sich durch nachträgliches Strecken der Garne im trockenen Zustande oder ganz besonders während des Trocknens erzielen, da die mercerisierte Baumwolle als gequollene Cellulose auch im trockenen Zustande noch die Eigenschaft der Formbarkeit und Dehnbarkeit besitzt. Man verwendet entweder die Streck- und Lüstriermaschine (s. Färberei) oder die Spanntrockenmaschine von BEMBERG, die ja auch für Seide gebraucht werden.

B. Stückmercerisation.

I. Vorbehandlung. Das Gewebe wird gesengt (Abb. 33—36, Bleicherei) und gebürstet. Je nach der Art des Gewebes wird nun ausgekocht (S. 139) oder entschlichtet (S. 144) oder auch beides unterlassen.

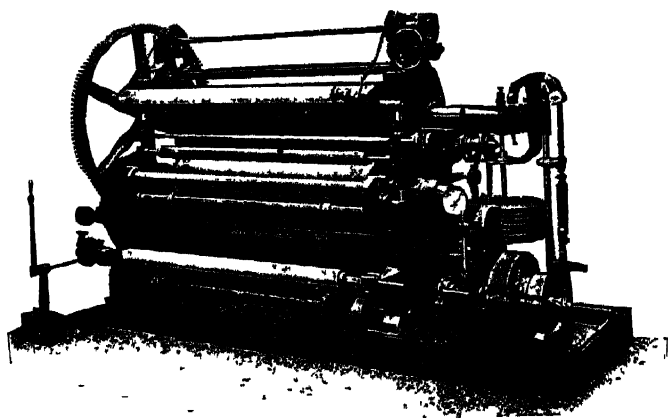



Abb. 47. Hydraulische Imprägniermaschine von C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz

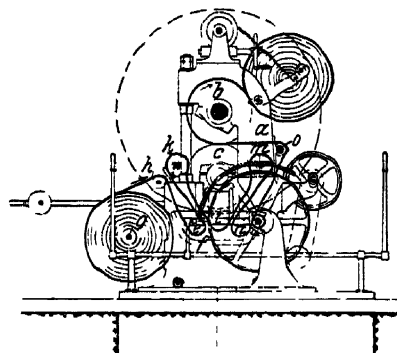



Abb. 48. Hydraulische Imprägniermaschine von C. G. HAUBOLD A.-G., Chemnitz

II. Laugen. Je nach Vorbehandlung und Art der Gewebe verfährt man verschieden. Leichte Gewebe werden auf den unmittelbar mit der Mercerisiermaschine verbundenen Foulards mit Lauge getränkt (Abb. 47 und 48). Darauf wird sofort gestreckt.

Zwei eiserne Quetschwalzen *b* und *c* sind in den starken Gestellen *a* gelagert. Die untere *c* ist stark mit Gummi bezogen. Die Walzen werden zusammengepreßt, indem gegen die Lager der Quetschwalze *c* ein hydraulischer Druck ausgeübt wird. Zum Druckausgleich ist zwischen Pumpe und Preßzylinder ein Akkumulator eingeschaltet, ein Behälter mit senkrecht steigender, mit auflegbaren Gewichten belasteter Stange. Die Ware läuft von der Abwickelvorrichtung *g* über die Leitwalze *h* in den zwecks leichterer Einführung tief und hoch stellbaren Trog *f*, wird zwischen *k* und *c* ausgequetscht, läuft über *i* wieder in den Trog, wird zwischen *m* und *c* ausgequetscht, läuft zum dritten Mal in den Trog, über die geriefte Walze *n* und den Ausstreichriegel *o*, schließlich zwischen die Preßwalzen *b* und *c* und wird auf der anderen Seite von *b* auf der Steigdocke aufgewickelt. Angetrieben wird die Walze *b*.

Schwere Ware soll nach dem Laugen wenigstens 2—3[h], am besten über Nacht, liegen bleiben, ehe sie in den Spannrahmen einläuft, damit eine vollständige Durchtränkung gewährleistet ist. Von hier ab geht der Betrieb dann ohne Unterbrechung weiter, indem die folgende Rolle immer an das rasch abgewickelte Ende der vorhergehenden, auf dem Spannrahmen befindlichen Rolle angenäht wird.

Neuerdings läßt man die Ware durch 2 Foulards laufen, zwischen denen sich zwecks Verlängerung der Einwirkungsdauer der Lauge eine Anzahl Überführungstrommeln befinden.

III. Strecken und Bespülen. Man unterscheidet Mercerisiermaschinen mit und ohne Spannketten.

a) Die Maschinen mit Kluppenketten sind für alle Waren geeignet, die das Anfassen mit Kluppen vertragen.

Die Breitspann- und Abspritzmaschine (Abb 49) hält das Gewebe durch automatische Tasterklappen fest und bringt es im Einlaßfeld auch durch die auseinandergehenden Ketten auf die gewünschte Breite. Durch Abspritzen mit verdünnter Lauge oder Wasser, das durch Spritzrohre, die über und unter der Stoffbahn angeordnet sind, eintritt, wird der größte Teil der starken Natronlauge entfernt und das Gewebe schließlich durch Quetschwalzen vom Wasser befreit

Abb. 49. Breitspann- und Abspritzmaschine für mercerisierte Ware

b) Die kettenlosen Maschinen (ZITTAUER MASCHINENFABRIK, C G HAUBOLD A.-G., Chemnitz, MASCHINENFABRIK BENNINGER, Uzwil [Schweiz]) sind für solche Gewebe bestimmt, die durch die Kluppen an den Kanten gefährdet werden, indem sie leicht verdrückt, verzerrt oder gar eingerissen werden. Sie sparen vor allem an Platz; denn an Stelle der oft 15 *m* langen Streck- und Ausbreitrahmen treten 2 Ausbreiterkästen mit je 7 Ausbreiterwalzen. Der erste Kasten ersetzt das Einlaß- und Spannfeld, der zweite das Abspritzfeld des Rahmens.

c) Die halbkettenlosen Maschinen haben einen verkürzten Streckrahmen und dahinter nur einen Ausbreitkasten

d) Die Mercerisiermaschinen für Spitzen und Stickereien sind kettenlos; die Ware wird aber nicht auf einem Foulard gelaugt, sondern in einem Breithalterkasten

IV. Entlaugen und Neutralisieren Die für die Mercerisierung gebräuchlichen Neutralisier- und Waschmaschinen haben im Lauf der Jahre verschiedene Verbesserungen erfahren, die namentlich von dem Gedanken der möglichst vollständigen Laugenrückgewinnung eingegeben wurden.

Die Firma J P BEMBERG A.-G., Barmen, verwendet an Stelle der in Abb 49 wiedergegebenen Abspritzvorrichtung zur Entfernung der Lauge aus dem Gewebe einen Tauchbehälter *e* (Abb 50) in Verbindung mit einem sog. MATTER-Apparat, der eine viel weiter gehende Wiedergewinnung der Lauge, bis 97% und 8–10° *Bé* stark, gestattet Der MATTERsche Apparat (*D R P* 215 045, Abb 51) besteht aus einem geschlossenen eisernen Kasten mit etwa 10 kaskadenartig übereinander angeordneten Wasserbehältern Das Gewebe tritt in den niedrigsten und wird vermittels über und in den Behältern befindlicher Leitwalzen dem Waschwasser entgegengeführt, bis es am Ende des letzten Kastens noch einmal kräftig abgespritzt und abgequetscht wird Aus den Behältern aufsteigend, streicht es jedesmal

k *i* *h* *g* *f* *e* *d* *a*

Abb 50 Stückmercerisierungsanlage von J P BEMBERG A.-G., Barmen
a Spezialimprägniermaschine; *d* Spannmaschine; *e* Tauchbehälter, *f* Laugenrückgewinnapparat Patent MATTER, *g* Absäuretrog; *h* Patent-Dampfwaschmaschine System MATTER-BEMBERG; *i* Wasserkalander; *k* Zylindertrockenmaschine

an einem Dampfrohr vorbei und darauf an einem Stabe, der die durch den einstromenden Dampf aus dem Gewebeinnern herausgeblasene Lauge abstreicht Die infolge des Gegenstromprinzips bereits nahezu 10gradige Lauge des ersten Kastens wird mit Hilfe einer Pumpe auf das Gewebe vor seinem Eintritt in den Tauchbehälter gegossen, so daß dem Tauchbehälter schließlich die Lauge zwecks Eindampfung oder sonstiger Verwendung entnommen werden kann. Ein wesentlicher Vorzug des MATTER-Apparates ist der vollkommene Abschluß von Luft wahrend des Wasch- und Dampfvorgangs Dadurch wird die sonst zu befurchtende Oxycellulosebildung unterbunden. Abb 50 zeigt eine Gesamtansicht einer Mercerisierungsanlage der J. P. BEMBERG A.-G.

Ahnliche Vorrichtungen zum Entlaugen beschreiben die *D R. P* 269 880 von M JAHR in Gera und 271 314 von J H BEMBERG A.-G in Barmen

Laugenrückgewinnung. Der sparsame Laugenverbrauch ist heute für den Bestand einer Mercerisieranstalt ausschlaggebend Aus diesem Grunde und zur Verhütung der Verunreinigung der Flüsse sind die größeren Betriebe zur Rückgewinnung der Lauge geschritten. Diese kann bei der Strangmercerisation naturgemäß nicht so weit getrieben werden wie bei der Stückmercerisation, weil dort die letzten Waschwässer zu stark verdünnt sind, während hier, wie erwähnt, bis 97% wieder gewonnen werden können. Immerhin kann man bei der Strangmercerisation durch Waschen mit verdünnter (erst 5-, dann 2%iger) Lauge und wenig heißem Wasser die *konz.* Lauge aus dem Stoff verdrängen und fur sich auffangen, bevor man mit reinem Wasser wäscht, so daß ihre Ruckgewinnung sich lohnt. Sie wird im Kaustifikator durch Kochen mit Atzkalk von Soda befreit und nach dem Filtern eingedampft.

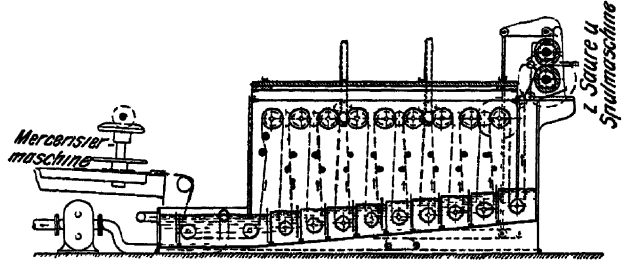



Abb. 51 Laugenrückgewinnapparat System MATTER von J. P BEMBERG A.-G , Barmen

Die in der Ablauge von der Mercerisation unabgekochter Stücke enthaltene Schlichte zwingt zuweilen, einen erheblichen Teil der Lauge vor dem Eindampfen abzuziehen und durch nicht schlichtehaltige zu ersetzen, damit nicht in der eingedampften Lauge der Schlichtgehalt zu hoch — etwa bis zu 2% — ansteigt und die Lauge gelatinieren läßt.

Nach dem *D. R. P* 249 943 von J P. BEMBERG wird die Abfallauge durch Elektrolyse gereinigt, nach den *D R P* 211 566, 216 622 und 243 947 von M PETZOLD in Zittau durch Behandeln mit Kalk u. a

V Nachbehandlung Bleichen und Färben, Grifferzeugen und Nachstrecken geschehen entsprechend wie bei der Garnmercerisation Besondere Bedeutung fur Gewebe haben folgende Verfahren·

a) Das Schreinern, so genannt nach dem Erfinder DR SCHREINER, Barmen Die mercerisierte, gefärbte und gespülte Ware wird je nach dem verlangten Griff mit Seife oder mit Leim u a getränkt oder unmittelbar auf dem Spannrahmen getrocknet und durch den Riffelkalander bei 40 000—50 000 *kg* Druck geschickt Der Riffelkalander ahnelt dem gewohnlichen, Abb 182, Bd. **I**, S 563, nur sind in die Stahlwalze 10—12 Rillen auf das Millimeter eingeprägt. Die Stahlwalze wird auf 80—100° mit Gas erhitzt (*D. R P* 85368).

b) Der Hallkalander steigert die Glanzwirkung durch Schraglage der elastischen Walze nach *D. R. P.* 177 241. Während bei dem üblichen Friktionskalander die parallel gelagerten Walzen ohne Ausübung seitlichen Druckes ubereinander wegrollen, erleidet das Gewebe zwischen schief zueinander liegenden Walzen eine starke seitliche Reibung Dadurch wird der mit glatter oder gravierter Stahlwalze erzeugte Glanz betrachtlich gesteigert.

c) Der „Permanent-Finish“ („Radium, Adler-Finish“) soll den nach *a)* oder *b)* rein mechanisch erzeugten Glanz gegen Feuchtigkeit und nasses Bügeln beständig machen. Dies ist versucht worden durch:

1. Heißes Pressen der mit feuchten Tüchern zusammengefalteten Gewebe (*E. P.* 16746 und 25703);

2. Überziehen der Riffelware mit einer feinen Schicht eines wasserunlöslichen, in einem organischen Lösungsmittel gelösten Stoffes (*D. R. P.* 212695, 212696, 175664, 182773, 195315, 231643, 198480, 222777, 206901, 217679, 218566, 232568 und 233514);

3. Anwendung starker Hitze (200—300°) und starken Druckes (bis 150000 *kg*) auf dem Riffelkalander.

d) Die Erzeugung von „Opal" nach HEBERLEIN & Co., Wattwil (St. Gallen). Nach *D. R. P.* 290444 wird mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe mit Schwefelsäure (49—50,5° *Bé*) behandelt. Der Mercerisierglanz verschwindet, und das Gewebe wird weicher, voller und wollartiger. Nach *D. R. P.* 292213 kann man die Schwefelsäure auch durch Phosphorsäure (55—57° *Bé*), Salzsäure (24° *Bé*), Salpetersäure (43—46° *Bé*) oder 60—70° warme Zinkchloridlösung (66° *Bé*) ersetzen. Nach *D. R. P.* 295816 kann man zum Schluß nochmals mit starker Natronlauge behandeln oder auch zwischen 2 Schwefelsäurebehandlungen eine Natronlauge einschalten. Derartige Ware heißt wegen ihres milchigen Schimmers „Opal".

e) Die Erzeugung von „Transparent" (Glasbatist) nach HEBERLEIN. Nach *D. R. P.* 340824 wird das Baumwollgewebe mit Natronlauge, mindestens 15° *Bé*, oder Schwefelsäure, über 50,5° *Bé*, unter 0° so lange behandelt, bis die Faser genügend durchscheinend wird. Nach *D. R. P.* 389428 soll das Gewebe vorher oder nachher mercerisiert werden; s. auch *D. R. P.* 391490 von HEBERLEIN.

f) Die Erzeugung leinenähnlicher Beschaffenheit auf gröberen Baumwollen nach *D. R. P.* 391490 von HEBERLEIN. Das Verfahren ist das gleiche wie nach *D. R. P.* 340824; nur unterwirft man ihm nicht die feinen Gewebe für Waschestoffe, sondern grobfädigere. Das Gewebe wird steifer, glänzender und fester, aber nicht transparent.

Ähnlichkeit mit dem Verfahren *d)* hat das Wollähnlichmachen roher Baumwollgewebe durch kurze Behandlung mit *konz.* Salpetersäure nach den *D. R. P.* 389547, 392122 und 392655 von CH. SCHWARTZ in Eilenburg. Das „Philanierung" genannte Verfahren erfordert so umständliche Apparate, daß es nur von der *I. G.*, Abteilung Höchst, ausgeführt werden kann (*Ztschr. angew. Chem.* **1924**, 406; RISTENPART, Chemische Technologie der Gespinstfasern II, *22*).

C. Die Mercerisation von Wirkwaren

Schlauchförmige Wirkwaren lassen sich nach dem *D. R. P.* 149110 mercerisieren, wenn man sie nach dem Laugen über einen sich allmählich verbreiternden Spannrahmen zieht.

Strümpfe werden gewöhnlich „garnich", aus 2fachem, mercerisiertem Garn gearbeitet („Florstrümpfe"). Seltener werden Strümpfe als solche mercerisiert, sei es, weil sie aus einfachem Garn gewirkt sind, das nicht mercerisiert werden kann, sei es, daß man Ungleichmäßigkeiten beim späteren Färben (s. oben) aus dem Wege gehen will. Sie werden dann auf Formen gespannt, gelaugt, abtropfen gelassen, gespült, gesäuert und gewaschen. Derartige Spannvorrichtungen beschreiben die *D. R. P.* 218774, 219838, 220484, 228042, 235661 und 209832.

Literatur: P. GARDNER, Mercerisation der Baumwolle und Appretur mercerisierter Gewebe. Berlin, 1912. — E. HERZINGER, Die Technik der Mercerisation. 1926. — P. HERRMANN, Mercerisieren, in HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen, 1927, S. 795. — Mercerisation, a practical and historical Manual by the Editors of the Dyer and Calico Printer, Heywood, London 1903. — E. RISTENPART, Der gegenwärtige Stand der Mercerisation. *Farb. Ztg.* 1912, 18. — J. SEDLACZEK, Die Mercerisierungsverfahren. Berlin 1928.

F. Ristenpart.

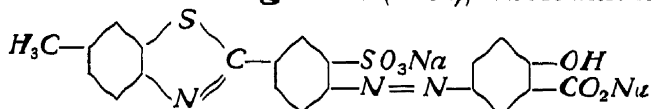
Baumwollechtrot-Marken (*I. G.*) entsprechen Benzoechtscharlachmarken.

Ristenpart.

Baumwollechtviolett B und R (*I. G.*) entsprechen Brillantbenzoechtviolett BL und 2 RL.

Ristenpart.

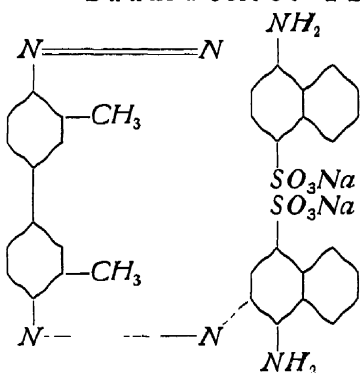
Baumwollfärberei s. Farberei.

Baumwollgelb R (*I. G.*), substantiver Azofarbstoff aus Primulin und Salicylsäure. *D. R. P* 48465 [1888] (*Friedländer* **2**, 294). Rotes Pulver; färbt auf Baumwolle im Glaubersalzbad ein säure-, licht- und ziemlich seifenechtes Gelb, das durch Nachkupfern noch licht- und waschechter wird, zugleich aber auch röter. Es kann auch aus seinen beiden Komponenten auf der Faser selbst erzeugt werden. Färbt Wolle in gleichem Tone und gleicher Tiefe an, deshalb auch in der Halbwollfärberei verwendet.

Baumwollgelb CH (*Ciba*) entspricht Auropheniin (*I G.*). *Ristenpart*

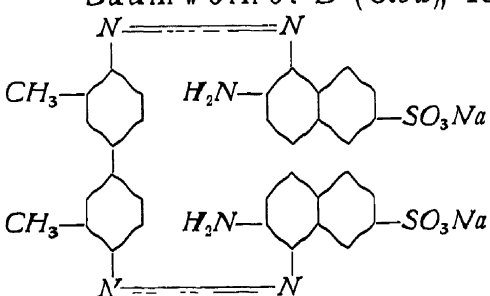
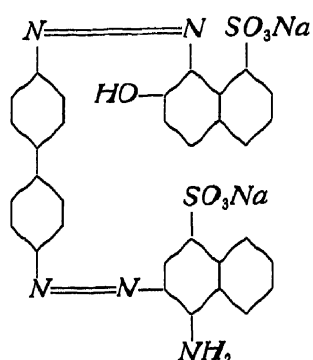
Baumwollorange G (*I. G*). 1893 von C L. MULLER hergestellter substantiver Azofarbstoff aus Primulin und m-Phenylendiamindisulfosaure. *D. R. P* 73369 (*Friedländer* **3**, 745). Braunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unloslich, färbt Baumwolle gut gleich und waschecht.

Baumwollorange R (*I G*), 1893 gleichfalls von C. L. MÜLLER aufgefundener substantiver primärer Disazofarbstoff aus Primulinsulfosaure und Metanilsäure als Diazo- und m-Phenylendiamindisulfosäure als Azokomponente. *D R P.* 76118 (*Friedländer* **4**, 838) Abgesehen von dem röteren Ton sind die sonstigen Eigenschaften fast gleich *Ristenpart.*

Baumwollrot AE (*I. G.*), 5 B (*Geigy*), C (*Ciba*), 1884, analog dem Baumwollrot 4 B konstituiert, substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 *Mol.* Naphthionsäure. *D R P* 28753 (*Friedländer* 1, 470; *Fierz*, Farbenchemie, S. 135) Der älteste Benzidinfarbstoff, von BÖTTIGER in Lodz entdeckt Braunrotes Pulver, farbt ein billiges direktes Rot auf Baumwolle, ist aber vollständig säureunecht (Blauung) und ebenso lichtunecht Auch fur Wolle im schwach essigsauren Bade

Baumwollrot 4 B (*Ciba, I G*), 1884 von G. SCHULTZ und 1885 von C DUISBERG entdeckter substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 *Mol* Naphthionsäure. *D R. P* 35615 (*Friedländer* **1**, 473). Das *D R P.* 84893 der *BASF* (*Friedlander* **4**, 846) verkettet 2 *Mol* Toluidin-azo-naphthionsaure miteinander durch Oxydation.

Braunes Pulver, färbt Baumwolle im kochenden Seifenbade in billiger Turkischrotnachahmung, gut alkali-, verhältnismäßig wasch-, aber wenig licht- und gar nicht saureecht. Wegen seiner guten Walkechtheit auch gern auf Wolle verwendet, desgleichen auf Seide und Kunstseide.

Baumwollrot 10 B (*Ciba*), analog dem vorangehenden Farbstoff konstituiert, 1885 von DUISBERG aus Dianisidin und 2 *Mol* Naphthionsäure gewonnen. *D. R. P* 38802 (*Friedlander* **1**, 488) Braunrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, farbt Baumwolle direkt karmoisinrot. Die Echtheit entspricht der der anderen Marken

Baumwollrot D (*Ciba*), 1886 von F. BAYER und C. DUISBERG aufgefundener substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol* 2,7- und 2,6-Naphthylaminsulfosaure. *D R. P* 42021 (*Friedländer* **1**, 479) Rotbraunes Pulver, zeichnet sich vor dem lebhafteren Benzopurpurin durch die Säureechtheit der Färbung auf Baumwolle aus; auch gern in der Wollfärberei wegen guter Walk- und Schwefelechtheit gebraucht *Ristenpart*

Baumwollrubin (*I. G.*), substantiver Disazofarbstoff, wurde 1891 von G. SCHULTZ hergestellt aus Benzidin als Diazo- und 2-Naphthol-8-sulfosäure sowie Naphthionsäure als Azokomponente. *D. R. P.* 62659 (*Friedländer* 3, 696). Grünes Pulver, in Wasser kirschrot, in Alkohol blaurot löslich. Billiges direktes Bordeaux auf Baumwolle von sehr mäßigen Echtheiten, abgesehen von der sehr guten Alkaliechtheit. Auf Wolle und Seide gefärbt echter. *Ristenpart*

Baumwollsamenöl s. Fette und Öle

Baumwollsäurerot 8 BS (*I. G.*) ist der substantive Disazofarbstoff aus Dichlorbenzidin und 2 *Mol.* Amino-R-Säure. *D. R. P.* 94410 und 97101 (*Friedländer* 4, 73 und 75). In Alkohol unlöslich, färbt gut gleich, ist ziemlich wasch- und chlor-, gut licht-, alkali- und schwefel- und ausnehmend säureecht. Wird zum Färben aller Art Fasern verwendet. *Ristenpart.*

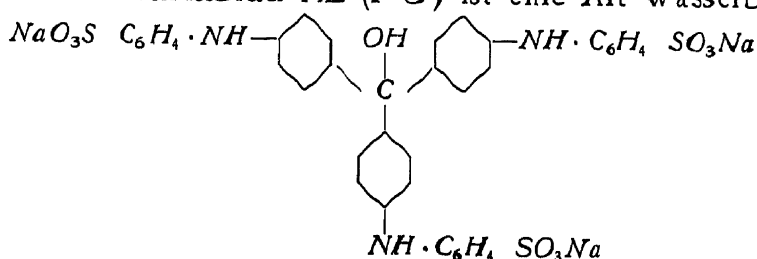
Baumwollscharlach (*I. G.*), G (*Geigy*), 1882 von LIMPACH hergestellter saurer Disazofarbstoff aus Aminoazobenzol und β-Naphtholdisulfosäure γ. Der Farbstoff ist ein hellbraunes Pulver, das Wolle und Seide lichtecht färbt. Wegen seines Feuers auch auf Baumwolle und Papier (alauniert) gefärbt, dann aber wenig waschecht. Die Marken extra und extra NP (*I. G.*) entsprechen Brillantcrocein 3 B. *Ristenpart*

Baumwollschwarz AC, ACX, PF extra (*I. G.*), substantiver Trisazofarbstoff aus p p′ Diamino-diphenylamin, gekuppelt mit γ-Säure und m-Phenylendiamin, dann abermals mit γ-Säure gekuppelt, dient besonders in der Halbwollfärberei zum Decken der Baumwolle in der Walke; mit Rongalit ätzbar.

Baumwollschwarz E extra und RW extra (*I. G.*), 1901 von O. MÜLLER hergestellter substantiver Trisazofarbstoff aus Benzidin, diazotiert und mit H-Säure in saurer Lösung gekuppelt, dann mit Diazobenzol in alkalischer Lösung und schließlich mit m-Toluylendiamin (Marke E) bzw. m-Phenylendiamin (Marke RW); *D. R. P.* 153 557 (*Friedländer* 7, 430, vgl. *Fierz*, Farbenchemie. S. 133). Grauschwarze Pulver, erzeugen ein direktes Schwarz auf Baumwolle und Halbwolle von mäßigen Echtheiten, lassen sich auch auf der Faser diazotieren und entwickeln. *Ristenpart.*

Bauxit s. Bd. I, 294, 298.

Bavariablau AE (*I. G.*) ist eine Art Wasserblau. Die Wasserblau sind saure Triphenylmethanfarbstoffe, Gemenge der Natrium-, Ammonium- oder Calciumsalze der Sulfosäuren des Di- und Triphenyl-p-rosanilins. Sie wurden 1862 von NICHOLSON nach dem *E. P.* 1857 durch Sulfu-

rierung von Spritblau, phenyliertem Rosanilin, erhalten (*Friedländer* **1**, 106). Das blaue, glänzende Pulver ist in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, färbt Wolle und Seide in saurem Bade nur schwer gleich und dient daher mehr für tannierte Baumwolle. In beiden Verwendungsarten wenig echt. *Ristenpart.*

Baykanolfarbstoffe (*I. G.*) sind haltbare und sehr lichtechte Farbstoffe für alle Arten Leder, die selbst bei starkem Auftrag das natürliche Narbenbild des Leders voll zur Geltung kommen lassen. Die einzelnen Farbstoffe: Baykanolblau, -bordeaux, -braun, -gelb, -rot, -rubin, -schwarz, -weiß kommen als Pasten in den Handel und werden, mit 3—6 Tl. kochend heißen Wassers verdünnt, mit Bürste oder Plüschholz oder Spritzpistole aufgetragen. Darauf wird möglichst warm getrocknet. *Ristenpart.*

Behenolsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C \vdots C(CH_2)_{11} \cdot CO_2H$, krystallisiert in Nadeln vom *Schmelzp.* 57,5°, die beim Reiben elektrisch werden. Man erhält sie aus Dibrombehensäure, $C_{22}H_{40}O_2Br_2$, durch Kochen mit alkoholischem Kali (A. HOLT, *B.* **25**, 964 [1892]). Am zweckmäßigsten geht man von Rüb- oder Rapsöl aus, das Glyceride der Erucasäure enthält, sättigt dieses bei niedriger Temperatur mit Brom und behandelt das gebromte Öl mit alkoholischem Kali unter Druck (F. HOFFMANN-LA ROCHE, *D. R. P.* 243582). Die rohe Säure wird mittels ihres sauren Kaliumsalzes gereinigt. Sie addiert leicht 2 Atome Jod (C. LIEBERMANN und H. SACHSE, *B.* **24**, 4117 [1891], A. ARNAUD und S. POSTERNAK, *Compt. rend. Acad. Sciences* **149**, 220 [1909]). Erhitzt man sie mit der $1^1/_4$fachen Menge Arsentrichlorid längere Zeit auf 140°, so erhält man nach sachgemäßer Verarbeitung die sog. Chlorarsinosobehenolsäure (Chlorarsenobehenolsäure) als braunrotes, dickes Öl, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Olivenöl (F. HEINEMANN, *D. R. P.* 257641; E. FISCHER und G. KLEMPERER, Ther. d. Gegenwart **54**, 1 [1913]; *Chem. Ztrlbl.* **1913**, I, 1716, E. FISCHER, *A.* **403**, 106 [1914]). Sie enthält die Gruppe $-C(AsO).CCl-$ und wird beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge zum größten Teil in arsenige Säure und Behenolsäure gespalten. Ihr Strontiumsalz $(C_{22}H_{39}O_3AsCl)_2Sr$ kommt als „Elarson" in Form von Tabletten in den Handel. Es ist ein weißer, amorpher, geschmackloser Körper, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Olivenöl, und wird bei Anämie und Schwäche, wenn eine langsame und allmähliche Arsenzufuhr angebracht ist, mit Erfolg verordnet. Auch der Methylester der Behenolsäure vereinigt sich mit Arsentrichlorid (F. HEINEMANN, *D. R. P.* 273219). Mit phosphoriger Säure liefert Behenolsäure eine phosphorhaltige, lipoidlösliche und gut resorbierbare Verbindung (*Bayer, D. R. P.* 296760). *G. Cohn.*

Behensäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2H$, ist eine bei 84° schmelzende, gesättigte Fettsäure, die von A. VÖLKER (*A.* **64**, 345 [1848]) im Behenöl (aus den Samen von Moringa oleïfera) gefunden wurde. Kp_{60} 306°, Kp_{15-16} 262—265°. Ihr mittels Thionylchlorids dargestelltes Chlorid krystallisiert in farblosen Blättern vom *Schmelzp.* 73—75°, ihr Äthylester schmilzt bei 48—49°, ihr Amid bei 111°. Sie kann durch Hydrierung von Erucasäure mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel als Katalysator erhalten werden (*Boehringer, D. R. P.* 187788, H. MEYER, L. BROD und W. SOYKA, *Monatsh. Chem.* **34**, 1127 [1913]).

Die Halogenderivate der Säure haben als Ersatzmittel der Brom- und Jodalkalien therapeutische Wichtigkeit erlangt, weil sie geschmacklos sind, besser als die anorganischen Halogenverbindungen vertragen werden und eine länger dauernde Wirksamkeit entfalten, ohne Nebenwirkungen hervorzurufen. Sie entstehen durch Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff an Erucasäure oder Brassidinsäure. Brombehensäure, $C_{22}H_{43}O_2Br$ (G. PONZIO, *Gazz. chim. Ital.* **35**, II, 396 [1905]; *Bayer, D. R. P.* 186214, 186740, EPIFANOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **40**, 134), *Schmelzp.* 39—40°, bildet ein geschmackloses Calciumsalz. Jodbehensäure, $C_{22}H_{43}O_2I$, ist

eine farblose, unter Bluttemperatur schmelzende Masse. Sie wird erhalten, wenn man Erucasäure mit einer Eisessiglösung von reinem Jodwasserstoff schüttelt (*Bayer, D. R. P.* 180 087, vgl. *D. R. P.* 187 822) oder Brombehensäure mit Jodmetallen in Gegenwart von Eisessig behandelt (*Bayer, D R. P.* 186 214). Ihr Calciumsalz, $(C_{22}H_{42}O_2I)_2Ca$, ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, ist unter dem Namen Sajodin (s. d.) im Handel (*Bayer, D. R. P.* 180 622; E. FISCHER und J. v. MERING, *Medizin. Klinik* **1906**, Nr. 7, *Chem. Ztschr* **5**, 434 [1906]). Mangan- und Eisensalze s.. *Bayer, D R. P.* 202 353, Äthylester: *Bayer, D. R. P* 188 434, Guajacolester: *Bayer, D. R. P.* 233 327. Dibrombehensäure, $C_{22}H_{42}O_2Br_2$, erhalten durch Einwirkung von Brom auf Erucasaure (HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 40 [1867]), bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Calciumsalz (*Bayer, D R. P.* 215 007), das so gut wie ungiftig ist und als Sabromin bei Epilepsie, Hypochondrien und Herzneurosen mit Erfolg angewendet wird (KALISCHER, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, II, 1696; RABOW, *Chem.-Ztg.* **33**, 440 [1909]). Von der Dijodbehensäure, $C_{22}H_{42}O_2I_2$, ist der Äthylester (Dijodbrassidinsäureäthylester) als Lipojodin (*Ciba*) bekannt. Er schmilzt nach vorherigem Sintern bei 40°, dient als Ersatz der Jodalkalien und zeichnet sich durch Resorptionsfähigkeit aus. *G. Cohn.*

Beinschwarz ist gepulverte Knochenkohle, s. d. unter Kohlenstoff.

Beizen nennt man verschiedenartige Stoffe bzw. ihre Lösungen, mit denen feste Substanzen benetzt oder durchtränkt werden, teils um sie zu konservieren, teils um ihrer Oberflache ein bestimmtes Aussehen zu erteilen oder sie für spatere Bearbeitungen vorzubereiten. So werden z. B. bei der Herstellung von Konserven (s. d.) die zum Einpökeln von Fleisch dienenden Lösungen von Kochsalz und Salpeter als Beizen bezeichnet. In der Metalltechnik finden Säuren und Laugen eine ausgedehnte Anwendung als Beizen zur Reinigung der Oberfläche, z B. beim Eisen (s. Eisenbeizen), beim Aluminium zur Erzielung des Mattglanzes (s Aluminium, Bd **I**, 257), ferner bei allen Metallen und Legierungen als Vorbereitung fur die Oberflachenveredlung der Metalle (s Galvanotechnik, Metallatzung, Metallfarbung, Metallüberzuge). In der Gerberei (s. d) werden als Beizen mancherlei Losungen benutzt, denen ein Gehalt an organischen Säuren gemeinsam ist und die Aufgabe zufällt, die Bloßen von Kalk und anderen Stoffen zu befreien, bevor sie die eigentliche Gerbung erfahren. Bei der Bereitung von Farblacken (s d) werden die Fällungsmittel fur Farbstoffe als Beize bezeichnet. Unter Holzbeizen werden meist Extrakte von Farbholzern oder sonstigen Losungen verstanden, die zum Farben des Holzes dienen In ähnlicher Weise gelten die zum Farben von Steinen (s d) benutzten Salzlosungen als Beizen. Die wichtigste und mannigfaltigste Anwendung finden Beizen endlich in der Färberei und Druckerei (s d) der Gespinstfasern, hier dienen sie teils dazu, die Farbstoffe auf oder in den Fasern festzuhalten, teils sollen sie die Farbung auf dem Zeuge an gewissen Stellen zerstoren, in diesem Falle nennt man sie auch entfarbende Beize oder Enlevage *Spitzer*

Beizenfarbstoffe sind diejenigen Farbstoffe, welche die Gespinstfasern nicht direkt, sondern nur nach dem Vorbehandeln der Faser mit einer Beize (s d im Kapitel Färberei) zu farben vermogen. Uber die Anwendung vgl Färberei

Beizengelb O, R (*I G*) wurde 1890 von NIETZKI aufgefunden und entspricht dem Alizaringelb G (*Sandoz*), Bd. **I**, 209

Beizengelb GT wurde 1887 von NIETZKI aufgefunden, entspricht Alizaringelb GG (*Ciba*), Bd **I**, 209.

Beizengelb 3R (*I. G*) wurde 1885 von MELDOLA entdeckt, entspricht Alizaringelb R, Bd **I**, 209. *Ristenpart*

Beleuchtung und Lichtmessung. Schon im grauen Altertum verwendete man kunstliches Licht für Beleuchtungszwecke. Agypter, Perser, Meder und Assyrer

beleuchteten bei festlichen Anlässen ihre Häuser, Straßen und Plätze mit mächtigen Lampen, in denen mittels starker Dochte flüssiges Fett verbrannt wurde. Als gewöhnlichste, auch den nichtkultivierten Völkern bekannte Lichtquelle diente der Kienspan, bei den Kulturvölkern außerdem die Kien- und Pechfackel und die Rüböllampe. Im frühen Mittelalter trat anfänglich als Luxusbeleuchtung die Talgkerze, nach ihr die Wachskerze auf; jene wurde bald Gemeingut, während die Wachskerze zunächst religiösen Zwecken und dann zur Luxusbeleuchtung der Höfe diente. Man ersetzte sie später durch die Walratkerze und in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts nach CHEVREULS Entdeckung des Stearins (1820) durch die Stearinkerze. 1830 entdeckte v REICHENBACH das Paraffin, das bald einer der beliebtesten Kerzenrohstoffe wurde (s. auch Kerzenfabrikation).

Die Öllampe, die viele Jahrhunderte lang in ihrer Entwicklung stehengeblieben war, wurde 1789 von ARGAND durch die Einführung des Hohldochtbrenners und des gläsernen Zugzylinders ganz außerordentlich verbessert. Um 1800 erfand CARCEL die Uhrlampe, bei der sich der Ölbehälter im Lampenfuß befand und das Öl durch ein mechanisch betriebenes Pumpwerk zum Docht gehoben wurde. Ihr folgte die mit Federkraft arbeitende Moderateurlampe. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts führte man statt der Pflanzenöle das Solaröl, ein Erzeugnis der Braunkohlenschwelerei, später das Petroleum ein und konnte nun der geringeren Zähigkeit dieser Öle wegen die Pumplampen verlassen, weil die Saugkraft des Dochtes zum Heben des Öls ausreichte.

Ungefähr um die Zeit der Einführung des Hohldochtbrenners durch ARGAND setzten in Deutschland, England, Frankreich und Amerika zielbewußte Versuche zur technischen Erzeugung von Steinkohlengas ein, die jedoch zunächst nur in England Erfolg hatten. Dort gelang es WILLIAM MURDOCH in 10jähriger Arbeit, die Fabrikation des Leuchtgases so weit durchzubilden, daß er das Gaslicht öffentlich vorführen konnte, u. zw. anläßlich des Friedens von Amiens im Jahre 1802. 10 Jahre später, 1812, wurde die erste Gasgesellschaft, die CHARTERED GASLIGHT AND COKE COMPANY, in London gegründet, die 1814 die erste Straßenbeleuchtung in Betrieb setzte. Als Brenner benutzte MURDOCH eiserne Köpfe, aus deren Bohrungen das Gas in einzelnen Flammenstrahlen austrat. Je nach der Gestalt der Flammenbündel wurden diese Brenner als Pilz-, Hahnensporn-, Fächer- oder Sternbrenner bezeichnet. 1805 erfand STONE den Schnittbrenner Diesem folgte bald darauf ARGANDS Ringbrenner und um 1830 der mit zwei aufeinanderprallenden Gasstrahlen arbeitende Fledermausbrenner. Der nächste bemerkenswerte Fortschritt war die in die Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts fallende Erfindung der Regenerativlampen von SIEMENS und WENHAM.

Bereits kurz nach der Einführung des Gaslichtes begann man sich mit der Verwendung unverbrennlicher Strahler an Stelle des in der Gasflamme abgeschiedenen Kohlenstoffs zu beschäftigen. 1826 erfand DRUMMOND das Kalklicht, bei dem Kalkkörper in der Knallgasflamme erhitzt wurden und das TESSIÉ DU MOTAY später durch Verwendung von Zirkon an Stelle von Kalk verbesserte. 1846 führte GILLARD das Platinlicht ein, indem er Körbchen aus Platindraht in der Wassergasflamme erhitzte. 1881 ersetzte CLAMOND die Platinnetze durch Körbchen aus Magnesia u dgl., und 1883 schlug FAHNEHJELM vor, Kämme aus Magnesianadeln an Stelle der Körbchen zu benutzen Alle diese Vorschläge wurden eine Zeitlang praktisch ausgeführt, aber bald wieder verlassen Nur eine Lichtart hatte großen und dauernden Erfolg, das um 1886 der Öffentlichkeit übergebene Gasglühlicht AUERS v. WELSBACH Während er das Prinzip des Gasglühlichts und den Glühkörper erfand, baute JULIUS PINTSCH den Auerbrenner. Um 1898 folgte die Erfindung der Schornsteinlampen durch LUKAS, 1900 die des Preßgaslichts durch SALZENBERG, POPP, ROTHGIESSER u. a. Das hängende Gasglühlicht trat 1902 durch BERNT und CERVENKA in die Erscheinung, 1906 wurde die erste Lampe für hängendes Preß-

gaslicht von der A.-G. für Selasbeleuchtung gebaut, und um 1910 die Niederdruck-Starklichtlampen eingeführt.

Infolge der schweren Zeit des Krieges und der Nachkriegsjahre mußte man, um mit Brennstoffen zu sparen, statt reinen Steinkohlengases ein Mischgas aus diesem mit Wassergas abgeben. Dabei erkannte man, daß sich das weniger heizkräftige Mischgas wirtschaftlicher ausnutzen läßt, weshalb man nicht mehr davon abging. Der Einheitlichkeit halber gibt man heute in Deutschland mit wenigen Ausnahmen ein „Normalgas" mit einem oberen reduzierten Heizwert (0°, 760 *mm*, trocken) von 4200 *kcal*/*m*³ ab. Ein solches Mischgas gibt eine höhere Flammentemperatur, wie BERTELSMANN (*Chem.-Ztg* 45, 263 [1921]) ausführt, da die Lichtstärke eines Leuchtkörpers der 4. Potenz seiner absoluten Temperatur proportional ist, tritt mit der Erhöhung der Flammentemperatur eine Erhöhung der Lichtstärke ein. Jedoch ist das Flammenvolumen gegenüber dem bei reinem Steinkohlengas gleichfalls geändert, u. zw. verkleinert; zur Erzielung einer guten Lichtwirkung muß man die Glühkörper dem kleineren Flammenvolumen anpassen (s. Gasglühkorper).

In den ersten Jahren seines Bestehens machte dem Steinkohlengas das 1815 von TAYLOR entdeckte Ölgas starken Wettbewerb. Es wurde aus ähnlichen Brennern wie ersteres gebrannt, verlor aber sehr bald seine Bedeutung als allgemeines Beleuchtungsmittel und kam erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch JULIUS PINTSCH als Beleuchtungsmittel für Eisenbahnwagen wieder zur Geltung. In dieser Stellung wurde es in der Zeit von 1896—1905 vom Acetylen bedroht, gewann aber seine frühere Bedeutung zurück, als es in den Jahren 1906 und 1907 gelang, Hängelichtbrenner für Ölgasbetrieb zu bauen.

Jünger als das Ölgas ist das Luftgas, das etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst angewendet wurde. Man beschäftigte sich jedoch mit ihm nur wenig; erst seit der Einfuhrung des Gasglühlichtes hat es eine gewisse Verbreitung für Zwecke der Kleinbeleuchtung gefunden. Ihm kommt an Bedeutung das Acetylen, Bd. I, 141, gleich, das 1836 von DAVY entdeckt und 1895 zum ersten Male in technischem Maßstabe hergestellt wurde. Man brannte es anfänglich in Schnitt-, Zweiloch- und ARGAND-Brennern und ging dann zur Anwendung von Acetylenglühlichtbrennern über Letztere bewährten sich wegen der Explosivität des Acetylens jedoch nur wenig, so daß man wieder auf die Flammenbrenner zurückgriff und diese bis heute beibehalten hat

Nachdem das Gasglühlicht einigermaßen durchgebildet war, konnte man daran denken, auch den Spiritus als Leuchtstoff zu benutzen Bereits 1895 wurde die erste Spiritusgluhlichtlampe in den Verkehr gebracht Die Zufuhrung des Spiritus zum Brenner geschah bei ihr mittels eines Dochtes Ihr folgten dochtlose Lampen, bei denen der Spiritusbehälter hoher als der Brenner lag Um 1903 wurden auch Spiritushängelichtbrenner und einige Jahre später hängende Starklichtlampen gebaut Dieselben Lampenarten bildete man auch fur Petroleumbetrieb aus, bei den dochtlosen Lampen wendete man das Petroleum jedoch stets unter einem Druck von 2—5 *Atm.* an, was bei Spiritus nur ausnahmsweise geschah Spiritus- und Petroleumglühlichtlampen sind heute noch im Gebrauch Auch das Benzin wird gelegentlich zum Betrieb von Glühlicht benutzt 1911 kam das Benzolpreßlicht in den Verkehr

Bezüglich der elektrischen Beleuchtung vgl Bd **II**, 193.

Literatur: BERTELSMANN, Die Gasbeleuchtung In BLOCHS Lichttechnik Munchen und Berlin 1921 — LUX, Die Beleuchtung mit festen und flussigen Brennstoffen und die Acetylenbeleuchtung Ebenda. — WEYRICH, *Licht und Lampe* **1927**, 503 und 541.

Licht und Sehen

Licht ist eine Form der Energie, die vom leuchtenden Korper durch Strahlung übertragen wird Die Lichtstrahlen sind nach unseren jetzigen Anschauungen elektromagnetische Wellen, gleich denen der drahtlosen Telegraphie, den Warmestrahlen, Röntgenstrahlen u. s. w. Alle elektromagnetischen Wellen pflanzen sich mit einer

Geschwindigkeit von 300 000 *km*/Sek im Raum fort und unterscheiden sich untereinander nur durch verschiedene Wellenlänge. Zu jeder Art der elektromagnetischen Wellen gehört ein bestimmter Bereich der Wellenlängen. Abb 52 gibt die

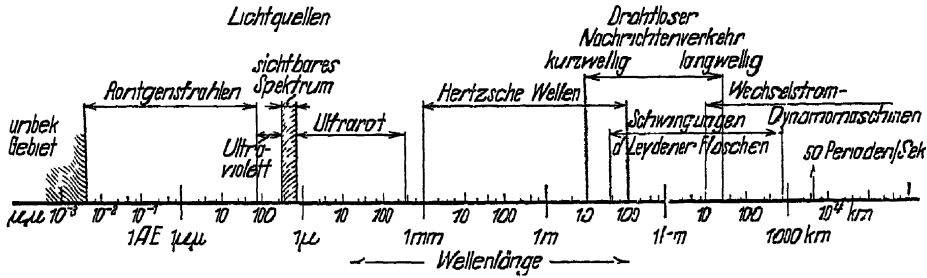



Abb. 52 Bereich der elektromagnetischen Wellen

Beziehung zwischen der Art und Länge der elektromagnetischen Wellen. Die Lichtstrahlen, also die sichtbaren Strahlen, umfassen nur ein sehr geringes Gebiet des ganzen Bereichs, nämlich die Wellen von 400—800 μμ (1 μμ = 10 Ångström [*AE*.] = 10^{-6} *mm*) Der Übergang von 400—800 μμ entspricht den verschiedenen Farben des Spektrums; mit ansteigender Wellenlänge kommen wir von Violett über Blau, Grün, Gelb, Orange zu Rot. Abb. 53 zeigt die Beziehung zwischen Farbe und Wellenlänge.

Der Lichtempfänger des Menschen ist das Auge, dessen lichtempfindlicher Teil die Netzhaut. Die für den Lichtempfang wirksamen Organe der Netzhaut bestehen aus den sog. Stäbchen und Zapfen. Diese vermitteln die scharfen Bilder unserer Umgebung bei hinreichender Beleuchtung durch das Tageslicht oder künstliches Licht, bilden den „Hellapparat", der auch die Farbenwirkungen überträgt. Die Stäbchen, der „Dunkelapparat", dagegen wirken bei der Wahrnehmung lichtschwacher Gegenstände und sind völlig farbenblind.

Abb 53. Wellenlängen des sichtbaren Spektrums und die zugehörigen Farben

Literatur: A R MEYER, Wissenschaftliche Grundlagen der Lichterzeugung In BLOCHs Lichttechnik. München-Berlin 1921 — KORFF-PETERSEN, Hygiene der Beleuchtung Ebenda. — WALSH, Photometry. London 1926.

Lichttechnische Grundbegriffe.

Die Grundgröße, von der man heutzutage bei allen einschlägigen Überlegungen auszugehen pflegt, ist der **Lichtstrom** (Φ), während man früher allgemein die Lichtstärke benutzte Unter dem Lichtstrom einer **Lichtquelle** versteht man die von ihr in der Zeiteinheit ausgestrahlte Lichtmenge Betrachtet man den in den ganzen Raum ausgestrahlten Lichtstrom, so spricht man vom Gesamtlichtstrom, andernfalls vom Teillichtstrom

Die Lichtmenge (Q) ist die von einem Körper in der Zeit T abgegebene oder aufgenommene Strahlungsenergie, bewertet nach ihrer Lichtwirkung auf das Auge

Jede Lichtquelle strahlt nach verschiedenen Richtungen mit einer bestimmten Lichtstärke (I), diese ist, wenn wir den Lichtstrom als Ausgangsbegriff beibehalten, das Verhältnis des Lichtstroms in der betrachteten Richtung zu dem durchstrahlten Raumwinkel (ω). Der Raumwinkel wird ausgedrückt als unbenannte Verhältniszahl, u zw durch ein Stück der Kugeloberfläche, geteilt durch das Quadrat des Halbmessers. Da die Kugeloberfläche $4 r^2 \pi$ ist, wird der volle Raumwinkel (Gesamtraum) $4\pi = 12{,}57$

Die Beleuchtungsstärke (E) ist der auf das Quadratmeter einer Fläche auffallende Lichtstrom oder die senkrecht zur Fläche entfallende Komponente der Lichtstärke ($= I \cdot \cos$ des Einfallswinkels ι), geteilt durch das Quadrat des in Metern ausgedrückten Abstandes r zwischen Lichtquelle und Flächenschwerpunkt (Entfernungsgesetz).

Unter der spezifischen Lichtausstrahlung (φ) versteht man den von der Flächeneinheit einer strahlenden Fläche ausgehenden Lichtstrom.

Die Leuchtdichte (e) (früher Flächenhelle oder Glanz) einer Lichtquelle oder einer hellen Fläche ist ihre Lichtstärke in einer bestimmten Richtung, geteilt durch die in dieser Richtung gesehene Größe der leuchtenden Fläche in cm^2. Ist F die Größe einer Fläche und ε der Ausstrahlungswinkel, das ist der Winkel zwischen der Lichtrichtung und dem Lot auf die leuchtende Fläche, dann erscheint die Fläche F in der vorgegebenen Richtung in einer Größe $F \cdot \cos \varepsilon$.

Die spezifische Lichtausstrahlung verhält sich zur Leuchtdichte wie der Lichtstrom zur Lichtstärke. Während wir bei den letzten beiden Grundgrößen von der Größe, d. h. Oberfläche des leuchtenden Körpers absehen, bringen wir im anderen Fall die Stärke des Lichtes bzw. den Lichtstrom gerade damit in Beziehung. Bei Betrachtung des Lichtstroms und der Lichtstärke nehmen wir also gewissermaßen die Lichtquelle punktförmig an, was in der Praxis sogar für ausgedehnte Lichtquellen in hinreichend großer Entfernung hinsichtlich ihrer Wirkung gestattet ist.

Die folgende Tafel zeigt den Zusammenhang der lichttechnischen Grundgrößen und bringt auch ihre Einheiten.

Größe		Einheit	
Name	**Zeichen**	**Name**	**Zeichen**
1. Lichtstrom	$\Phi = \frac{Q}{T}$	Lumen	*Lm*
2. Lichtmenge	$Q = \Phi \cdot T$	Lumenstunde	*Lmh*
3. Lichtstärke	$I = \frac{\Phi}{\omega}$	Hefnerkerze	*HK*
4. Beleuchtungsstärke	$E = \frac{\Phi}{F} = \frac{I \cos \iota}{r^2}$	Lux	*Lx*
5. Spezifische Lichtausstrahlung	$\varphi = \frac{\Phi}{F}$	Lumen für das Quadratzentimeter STILB (Licht und Lampe **1927**, 767)	*Lm/cm²* *Sb*
6. Leuchtdichte	$e = \frac{I_e}{F \cdot \cos \varepsilon}$	Hefnerkerze für das Quadratzentimeter	*HK/cm²*

Abb. 54. Hefnerlampe

Die Ausgangsgrundgröße bildete früher allgemein und heute noch häufig die Lichtstärke statt des Lichtstroms. Die für die Lichtstärke übliche Grundeinheit, bei uns die sog. Hefnerkerze (*HK*), hat man beibehalten und nach den aus der vorhergehenden Tafel ersichtlichen Beziehungen die anderen Einheiten abgeleitet.

Eine Lichtquelle, die in allen Richtungen des Raumes gleichmäßig eine Lichtstärke von 1 *HK* aufweist, hat im Raumwinkel, der von 1 m^2 Oberfläche einer sie zentrisch umgebenden Kugel mit dem Halbmesser 1 *m* herausgeschnitten wird, einen Teillichtstrom von 1 *Lm*, daher einen Gesamtlichtstrom von $4\pi = 12{,}57$ *Lm*. Die Beleuchtungsstärke im Abstand von 1 *m* ist 1 *Lx*.

Als Hefnerkerze (*HK*) gilt die wagrechte Lichtstärke der in ruhig stehender, reiner Luft brennenden Hefnerlampe (Abb. 54), wenn die Lampe mindestens 10' gebrannt hat und die Flamme, vom oberen Dochtrohrende bis zur Spitze gemessen, 40 *mm* hoch ist. Diese Höhe wird mittels des Flammenvisiers K geprüft; die Lichtstärke der Hefnerlampe ist von der Luftfeuchtigkeit (e) und dem Luftdruck (b) abhängig nach der Formel

$$HK = 1 + 0{,}0055\ (8{,}8 - e) - 0{,}00011\ (760 - b)$$

(*Journ. Gaslight* **132**, 378 [1915]; *Electrician* **76**, 227 [1915]; *Journ. f. Gasbel.* **58**, 749 [1915]; *Elektrotechnik und Maschinenbau* **40**, 511 [1922]; *Licht und Lampe* **1923**, 139, 164, 187; *Ztschr. techn. Phys.* **4**, 7 [1923]; *Ztschr. f. Instrumentenkunde* **43**, 209, 239 [1923]).

Bei gewöhnlichen Messungen kann man diese Korrektur weglassen, jedoch muß die Flammenhöhe sehr genau eingestellt werden, weil eine Abweichung von 1 *mm* bereits einen Fehler von 3% verursacht. Größere Mengen von Kohlensäure wirken auf die Flamme ein (BUNTE, *Journ. f. Gasbel.*

36, 310 [1891]; LIEBENTHAL, *Ztschr. f Instrumentenkunde* **15**, 157 [1895]); wegen der Unsicherheit dieser Korrektur ist es besser, in reiner Luft zu arbeiten

Abb. 54 zeigt einen Schnitt der nach HEFNER v. ALTENECK benannten, amtlich anerkannten deutschen Einheitslampe (*Journ f Gasbel.* **27**, 73, 766, 769 [1884]; **29**, 3 [1886]; **30**, 489 [1887]; *Elektrotechn. Ztschr.* **5**, 20 [1884]) Sie besteht aus einem geschwärzten Messinggefäß *A* mit eingeschraubtem Einsatz *B*, der einen doppeltwirkenden Dochttrieb *g*, *b*, *f*, *w*, *e* und ein Dochtrohr *C* mit der Staubkappe *D* trägt. Um die Oberkante des Einsatzes *B* greift ein platter Ring *h*, an dem eine Blende und das Flammenvisier *i K* befestigt sind. Zum Gebrauch zieht man in das Neusilberrohr *C* einen gewebten Volldocht aus Baumwolle ein und füllt das Gefäß *A* mit chemisch reinem Amylacetat. Die Hefnerlampen werden von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft, mit Stempel versehen und durch einen Eichschein beglaubigt

Die Hefnerkerze verdrängte 1893 (*Ztrbl f d. Deutsche Reich* **20**, 124 [1893]) die im Jahre 1868 vom Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern eingesetzte Vereinskerze (*Journ f. Gasbel* **12**, 363 [1869]; **15**, 377 [1872]).

In Frankreich benutzte man seit 1842 die aus dem Jahre 1800 stammende, nach ihrem Erfinder benannte Carcellampe (NICHOLSONS Journal **2**, 108 [1802]), empfohlen von REGNAULT und DUMAS.

Die englische Einheitslampe entwickelte sich aus der Pentanlampe von VERNON HARCOURT (*Report of the British Association for the Advancement of Science* **1877**, 51, *Chem. News* **36**, 103 [1877]; *Journ. f Gasbel.* **22**, 43 [1879]; **31**, 1133 [1888]; **41**, 653 [1898]) Sie wird heute ohne Docht für 10 Kerzen Lichtstärke gebaut Die Lichtstärke ist von der Luftfeuchtigkeit (*e*), der Temperatur (*t*) und dem Luftdruck (*b*) abhängig nach der Formel:

$$I = 10 \cdot (1 + 0{,}0052\,[8-e] + 0{,}001\,[15-t] - 0{,}00085\,[760-b]).$$

(*Journal of the Optical Society of America* **5**, 444 [1921]) Die drei erwähnten Einheiten stimmen untereinander nicht überein. Es wurden zahlreiche Vergleichsuntersuchungen angestellt (vgl WALSH, Photometry London 1926, S. 130 und 142). Durch Vereinbarungen zwischen England, Frankreich und Amerika im Jahre 1909 wurde die englische Einheit als Standardkerze, auch internationale Kerze genannt, angenommen.

Die verschiedenen Lichtstärkeeinheiten verhalten sich zueinander folgendermaßen

Lichtstärke in	Umrechnungsfaktor auf			
	HK	*VK*	Standardkerze (internat. Kerze) bougie décimale, American candle, Pentane candle	Carcel
Hefnerkerze (*HK*)	1	0,833	0,9000	0,093
Vereinskerze (*VK*)	1,200	1	1,08	0,1116
Standardkerze (internat. Kerze) bougie décimale, American candle, Pentane candle	1,1111	0,926	1	0,1033
Carcel	10,75	8,96	9,685	1

In allen Staaten, die als Einheit der Lichtstärke die Hefnerkerze benutzen, ist die Einheit der Beleuchtung das Hefnerlux, kurz Lux genannt, die englisch sprechenden Länder beziehen die Beleuchtungsstärke meistens auf den Quadratfuß (1 *foot* = 12 *inch* = 0,3048 *m*), wodurch sich verschiedene Grundwerte ergeben, die als candle-foot, candle-meter, Hefner-foot, Carcel-mètre bezeichnet werden

Literatur: LIEBENTHAL, Praktische Photometrie Braunschweig 1907 — A R MEYER, „Hütte", II Bd, S. 898, Berlin 1926 — WALSH, Photometry London 1926.

Lichtmessung.

Messungen des „Lichtes" erstrecken sich auf das Bestimmen der Lichtstärke (*I*) oder Beleuchtungsstärke (*E*)

Das Licht ist einzig und allein gekennzeichnet und bestimmt durch seine Wirkung auf das Auge Daher ist dieses vorerst der einzige „Meßapparat" für jegliche Lichtwirkungen Jede direkte Lichtbeurteilung mit unserem Auge ist das Ergebnis des Zusammenwirkens physikalischer, physiologischer und psychologischer Vorgänge, diese Summe von 3 Wirkungen ist eine Fehlerquelle, wodurch die Brauchbarkeit des Auges als unmittelbares „Meßinstrument" stark beeinträchtigt wird

Man hat sich aus diesem Grunde bemüht, die Lichtmessung vom Auge unabhängig zu machen (objektive Lichtmessung oder objektive Photometrie) Von wirklich praktischem Wert könnte die objektive Lichtmessung nur werden, wenn man Substanzen fände, die nur für die gleichen Strahlen empfänglich wären wie das Auge. Was man aber bisher zur objektiven Photometrie benutzte (Lichtmühle, Selenzelle, photographische Platte u. s. w), wird auch von anderen Strahlen als

denen des sichtbaren Lichtes beeinflußt, weshalb hier nur auf die einschlägige Literatur hingewiesen sei: LIEBENTHAL, Objektive Photometrie im Physikalischen Handwörterbuch. Berlin 1924 — WALSH, Photometry. S. 315—340. London 1926.

Das Auge ist nicht fähig, die Lichtstärke eines leuchtenden Körpers durch einfaches Anschauen anzugeben; insbesondere versagt es vollständig bei hohen Lichtstärken. Dagegen kann es mit ziemlicher Genauigkeit die Gleichheit oder Verschiedenheit in der Helligkeit zweier Flächen feststellen, worauf sich daher alle Lichtmeßmethoden aufbauen. In geeigneten Vorrichtungen wird von zwei nebeneinander liegenden Flächen die eine mit einer Lampe bekannter Lichtstärke beleuchtet (Vergleichslampe), während man auf die andere die zu untersuchende Lichtquelle wirken läßt. Man verstellt nun die Lampe so lange, bis die Beleuchtungsstarke beider Flächen gleich ist, beide somit gleich hell erscheinen, und findet daraus auf Grund folgender Überlegung die gesuchte Lichtstarke:

Hat eine Lichtquelle in einer bestimmten Richtung die Lichtstarke I_1, dann ist die Beleuchtungsstarke im Abstand r_1 (beleuchtete Flache senkrecht zum Lichtstrahl)

$$E_1 = \frac{I_1}{r_1^2},$$

fur eine zweite Lichtquelle mit einer anderen Lichtstarke I_2 finden wir für die Entfernung r_2 eine Beleuchtungsstarke

$$E_2 = \frac{I_2}{r_2^2}$$

Fur den Fall gleicher Helligkeit wird $E_1 = E_2$,

$$\frac{I_1}{r_1^2} = \frac{I_2}{r_2^2} \text{ oder } \frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^2}{r_2^2}.$$

In Worten Die Lichtstarken zweier Lichtquellen verhalten sich wie die Quadrate ihrer Abstände von einer Fläche, die, von jeder Lichtquelle für sich erhellt, bei gleichwinkeligem Strahleneinfall die gleiche Beleuchtungsstärke erfährt. Ist eine Lichtstarke bekannt, so findet man aus der obigen Beziehung die andere

Als Vergleichs-Lichtquellen kann man Normallampen, wie die fruher beschriebene Hefnerlampe (s. S 166), benutzen Sie gehort zur Gruppe der Flammen-Einheitslampen, deren alteste, aber zugleich ungenaueste Vertreter die Kerzen sind Neben den Flammenlampen hat man noch sog Gluhkorper-Einheitslampen, sie sind vorzugsweise fur wissenschaftliche Zwecke bestimmt Als Leuchtkörper dient zumeist Platin VIOLLE (*Compt rend Acad Sciences* 88, 171 [1879], **92**, 866 [1881]) schlug das Licht erstarrenden Platins als Lichteinheit vor, W v SIEMENS (*Elektrotechn Ztschr* 5, 244 [1884], *Journ f Gasbel* **27**, 765 [1884]) des schmelzenden Platins Die „Violle-Einheit" wurde in Frankreich sogar offiziell anerkannt und ihr zwanzigster Teil als „bougie decimale" bezeichnet (*Elektrotechn Ztschr* **41**, 980 [1920]; *Licht und Lampe* **1920**, 491) Um nicht an den Schmelz bzw Erstarrungspunkt gebunden zu sein, dessen Temperatur gegebenenfalls Schwankungen unterliegen kann, benutzten LUMMER und KURLBAUM (Sitzungsber d Preußischen Akademie zu Berlin **1894** [1], 229, *Elektrotechn. Ztschr* **15**, 474 [1894]) und PETAVLI (*Electrician* **50**, 1012 [1903]) Temperaturen unter dem Schmelzpunkt Ihren Lampen liegt der Gedanke SCHWENDLERS (*Ztschr f angewandte Elektrizitats-Lehre* **1880**, 14) zugrunde, das Platin von einem elektrischen Strom bestimmter Starke durchfließen zu lassen Auch die Strahlung des positiven Kraters von Kohlen-Bogenlampen wurde vielfach vorgeschlagen (*Electrician* **30**, 619, 658 [1893], **31**, 592 [1893], **32**, 117, 145, 169 [1893], **44**, 710 [1900], **71**, 729, 1007 [1913], *Elektrotechn Ztschr* **35**, 43 [1914]) Mittels des „schwarzen Korpers" des Hohlraumstrahlers nach LUMMER (*Physikal Ztschr* 3, 97 [1902]) gelangte man zu einer brauchbaren Normallampe Vgl NERNST, *Physikal Ztschr* **7**, 380 [1906], BRODHUN, *Journ f Gasbel* **56**, 686 [1913], WARBURG, *Elektrotechn Ztschr* **38**, 301 [1917], MULLER, *Licht und Lampe* **1921**, 192, CRITTENDEN, *Gas Journal* **156**, 228 [1921] Da aber bei etwa 2000° abs eine Temperaturschwankung von 1% die Lichtstarke um 10—12% verandert, mussen die Temperaturen sehr genau gemessen werden Schließlich hat man noch elektrische Gluhlampen als primare Normallampen vorgeschlagen (*Electrician* **50**, 441 [1903], **57**, 855 [1906], **58**, 560, 611, 639, 690 [1907], **65**, 773 [1910], **66**, 9 [1910], **75**, 251 [1915])

Die Genauigkeit aller vorerwähnten Normallampen ubersteigt hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Unveranderlichkeit nicht 1%, wahrend man bei photometrischen Messungen ohne Farbenverschiedenheit mindestens 0,2% erreichen kann, ein eigenartiges Mißverhältnis.

Für praktische Lichtmessungen bedient man sich fast nie der Einheitslampen, sondern sog Zwischenlichtquellen, deren Lichtstarke eine hinreichende Zeit

lang unverändert bleibt. Sie müssen mittels der Einheitslampen gemessen und von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden. Von den verschiedenen Zwischenlichtquellen, die man früher benutzt hat (Petroleum-, Benzinlampen u. s. w.), verwendet man heutzutage gelegentlich noch Gasglühlichtbrenner, im allgemeinen jedoch elektrische Glühlampen.

Als beste Zwischenlichtquellen sind elektrische Kohlenfadenglühlampen, nachdem sie 100^h gebrannt haben, anzusehen. Läßt man sie mit erheblicher Unterspannung brennen, so kann man sie viele Jahre lang benutzen und braucht sie nur vierteljahrlich einmal mit der Hefnerlampe zu vergleichen. Am vorteilhaftesten sind Lampen mit bügelformigem Faden, sie durfen jedoch nur so weit belastet werden, daß sie weniger als die Hälfte ihrer normalen Lichtstärke geben. Den Lampenstrom mißt man zweckmäßig mit einem Ampèremeter, das in $^1/_{100}$ *Amp.* geteilt ist, da geringe Abweichungen in der Stromstärke wesentliche Abweichungen in der Lichtstarke verursachen.

Photometer Das erste Photometer ist von BOUGUER (Essai d'optique, Paris 1729) angegeben worden Es bestand aus einem weißen Schirm, der durch eine geschwärzte Scheidewand in 2 Teile geschieden wurde Man beleuchtete die beiden Felder mit den zu vergleichenden Lichtquellen und verschob die starkere Lichtquelle, bis Gleichheit erreicht war. LAMBERT (Photometria sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrae 1760) entwarf statt dessen mittels der Lichtquellen 2 Schatten eines Stabs auf den Schirm und verschob die Lichtquellen, bis die Schatten gleich tief waren. Dies Schattenphotometer verfiel bald der Vergessenheit, wahrend BOUGUERs Photometer weiter ausgebildet wurde Man bemuhte sich zunachst, die trennende, dunkle Zone zwischen den beiden Vergleichsfeldern zu beseitigen. RITCHIE (*Ann of Phil.* [3] 1, 174) stellte die beiden Lichtquellen in eine Achse, brachte zwischen ihnen zwei unter 45° gegeneinander geneigte Spiegel an, die sich in einer Kante berührten, und fing die Spiegelung auf einer Mattglasscheibe auf, so daß auf dieser die beiden Vergleichsfelder nebeneinander lagen Spater ersetzte er die Spiegel durch einen keilformigen Photometerschirm und beobachtete dessen Flachen

Einen Fortschritt von großter Bedeutung machte die Lichtmessung durch BUNSENs Fettfleckphotometer. Macht man einen weißen, undurchsichtigen Papierschirm an einer Stelle durch Einfetten durchscheinend und beleuchtet ihn von einer Seite her, so wird die der Lichtquelle zugewendete Flache *a*, soweit sie undurchsichtig ist, das Licht reflektieren, also hell erscheinen Der Fettfleck laßt hingegen das Licht durch, bleibt also dunkel Beleuchtet man den Schirm auch von der anderen Seite *b* her, so tritt hier dieselbe Erscheinung ein, doch macht sich hier auch das Licht geltend, das von *a* her durch den Fettfleck hindurch dringt Sobald das von *a* her durch den Fettfleck durchscheinende Licht ebenso stark ist, wie das auf der Seite *b* reflektierte, wird der Fettfleck nicht mehr sichtbar sein. Diesen Satz kann man derart umkehren, daß, sobald der Fettfleck nicht mehr sichtbar ist, die Beleuchtung beider Seiten des Schirmes gleich stark sein muß Ganz genau trifft das nicht zu, da die beim Passieren der gefetteten Stelle absorbierte Lichtmenge nicht gleich der bei der Reflektion absorbierten ist Auch sind die beiden Seiten des Papierschirms nie ganz gleich Letzterem Umstand tragt man Rechnung, indem man beide Seiten gleichzeitig mittels eines RUDORFFschen Winkelspiegels beobachtet

LUMMER und BRODHUN (*Ztschr Instrumentenkunde* 1889, 23, 41; 1892, 41) haben die mannigfachen Nachteile des BUNSENschen Papierschirms dadurch vermieden, daß sie als Lichtauffangeflache einen Gipsschirm, als Fettfleck die in Abb 55 dargestellte Prismenkombination, eine Art „kunstlichen Fettflecks", benutzen. Von den beiden Glasprismen *A* und *B* ist *A* mit einer kugeligen Hypotenusenflache *p q* versehen, die bei *r s* eben angeschliffen ist Mit dieser Flache *r s* ist *A* so fest gegen die ebene Hypotenusenflache *a b* von *B* gepreßt, daß sich an der Beruhrungsstelle keine Luft befindet *l* und λ sind zerstreut leuchtende Flachen (Gipsschirme) Das von *l* kommende Licht fallt auf die Kathetenflache *d p* und gelangt zur Hypotenusenflache *p q* Diejenigen Strahlen, die den gebogenen Teil *p s* und *r q* treffen, werden seitlich abgelenkt, die auf die ebene Flache *r s* fallenden gehen dagegen in das Prisma *B* uber und treten aus dessen Kathetenflache *a c* aus Die von λ auf *b c* fallenden Strahlen werden an der Hypotenusenflache *a r* und *s b* nach *a c* hin abgelenkt, diejenigen Strahlen, die auf den Teil *r s* treffen, gehen dagegen in das Prisma *A* über und treten bei *d q* aus Schaut man nun von *O* aus auf die Kathetenflache *a c*, so erblickt man das Bild (Abb 56), dessen mittlerer Teil *r s* von *l* beleuchtet wird, während die Ringflache *a b* ihr Licht von λ erhalt Fur die Zwecke der praktischen Lichtmessung fangt man das Licht der beiden miteinander zu vergleichenden Lichtquellen auf den Flachen eines einzigen Gipsschirms auf und reflektiert das Licht dieser Flachen durch Spiegel auf die LUMMER-BRODHUNsche Prismenkombination

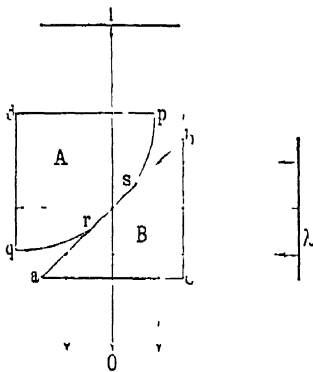
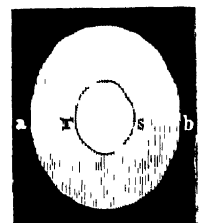



Abb 55 LUMMER-BRODHUN-Photometer

Abb. 56 LUMMER-BRODHUN-Photometer

Die beschriebenen Photometer werden bei der Lichtmessung derart zwischen den zu vergleichenden Lichtquellen verschoben, daß ihr Gesichtsfeld in seiner ganzen Ausdehnung gleichmäßig hell erscheint; sie werden auf Gleichheit eingestellt, daher bezeichnet man sie als Gleichheitsphotometer. Mit ihnen kann man nur gleich- oder sehr ähnlichfarbige Lichtquellen vergleichen. Starke Farbenunterschiede beeinträchtigen die Genauigkeit der Messung erheblich, weil das Auge durch den Farbenunterschied zu sehr gestört wird. Unsere heutigen Lichtquellen weichen jedoch in der Lichtfarbe sowohl von der Vergleichslampe als auch untereinander stark ab. Um sie zu messen, muß man sog. Kontrastphotometer anwenden. Nach dem Vorschlage von LUMMER und BRODHUN schwächt man bei ihnen einen Teil des Lichts jeder Lichtquelle durch Absorption mittels Glasstreifen, so daß statt zweier Photometerfelder deren vier entstehen. Eine Gleichheit des Gesichtsfeldes kann dann nicht mehr erzielt werden; man muß vielmehr derart einstellen, daß die beiden geschwächten, dunkleren Felder gleich stark neben den helleren, ungeschwächten erscheinen.

Beim Messen verschiedenfarbiger Lichtquellen kann man den Farbenunterschied durch geeignet gefärbte Zwischenlichtquellen verringern (Kaskaden- oder Stufenmethode). Auch das sog. Flimmer-Photometer eignet sich für diesen Zweck, ein und dieselbe Fläche wird in schnellem Wechsel von den zu vergleichenden Lichtquellen beleuchtet. Gleiche Helligkeit ist erreicht, wenn das zuerst auftretende Flimmern verschwindet.

Ein sehr brauchbares Kontrastphotometer, dasjenige BECHSTEINS, ist in Abb. 57 in zwei zueinander senkrechten Längsschnitten dargestellt. Seine Lichtauffangefläche ist der Gipsschirm G, der von den Lichtquellen J_1 und J_2 beleuchtet wird. Das zerstreute Licht der Gipsflächen gelangt durch die Reflektionsprismen P_1, P_2 zur Linse S, wird von der in Brennweite von S stehenden Linse O aufgenommen, durch die beiden gekreuzten Zwillingsprismen Z_1, Z_2 in 4 Felder zerlegt und von der Lupenlinse L auf den Augendeckel A geworfen. Vor der Linse S sind 2 Glasstreifen K_1, K_2 derart angebracht, daß das obere Feld des Lichts von J_1 und das untere Feld des Lichts von J_2 durch Absorption geschwächt werden, wie es das Kontrastschema (Abb. 58) zeigt. In der Gleichheitsstellung erblickt man von A aus das Bild (Abb. 59), in dem sich die geschwächten Felder *1* und *3* gleich stark von den ungeschwächten *2* und *4* abheben. Verschiebt man das Photometer nach links, so werden *1* und *2* dunkler, verschiebt man nach rechts, treten *3* und *4* dunkler hervor. Mit den Kontrastphotometern läßt sich genauer als mit Gleichheitsphotometern messen, ihr Ablesefehler beträgt bei geübten Beobachtern 0,25—0,30%.

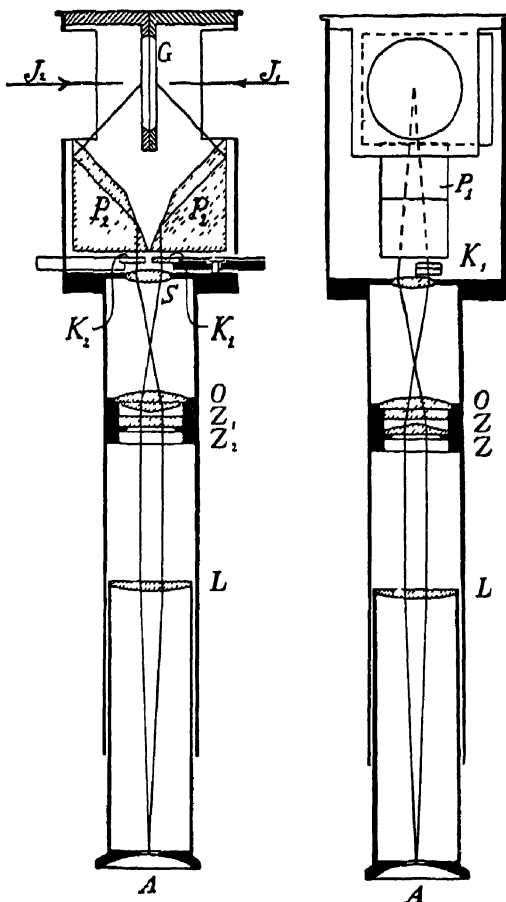



Abb. 57. Kontrastphotometer

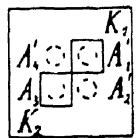



Abb. 58. Kontrastschema des BECHSTEIN-Photometers

Abb. 59. Schaubild des BECHSTEIN-Photometers

Zur Ausführung der Lichtmessung ordnet man sowohl die Lichtquellen wie das Photometer auf einer sog. Photometerbank (Abb. 60) verschiebbar an und stellt zwischen ihnen Blenden, mit schwarzem Samt bezogen, auf, um Reflektion u. dgl. auszuschließen. Die zu messende Lichtquelle *I* wird auf einem Wagen angebracht und letzterer mittels der Schraube *k* festgestellt. Den Photometerkopf *L B* und die Normallampe *N* setzt man auf die Wagen *II* und *III* und verbindet sie

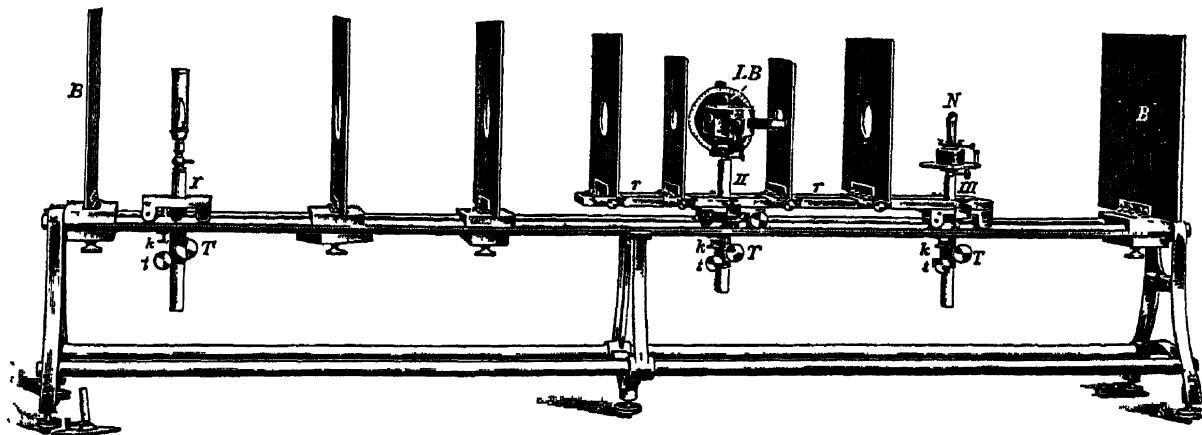



Abb. 60. Photometerbank.

durch die Schienen *r* starr miteinander. Die Zahntriebe *T* dienen dazu, die Lichtquellen und das Photometer in die optische Achse zu bringen. Der vordere Holm der Bank oder eine besondere Meßlatte ist in Millimeter geteilt, und die Wagen sind mit Zeigern versehen, die gestatten, die Zwischenräume zwischen den Wagen genau abzulesen. Anstatt Photometer und Normallampe starr miteinander zu verbinden, kann man auch beide Lichtquellen an den Enden der Bank festklemmen und das Photometer zwischen ihnen verschieben. Die Messungen sind dann aber nicht so genau, weil die Beleuchtung des Photometerschirms mit der Stärke der zu messenden Lichtquelle wechselt.

Zur Bestimmung der Lichtstärke mit Hilfe des Entfernungsgesetzes kann man verschieden vorgehen.

In Abb 61 mögen L_1 und L_2 zwei Lichtquellen bedeuten, P ist das Photometer. Ist die Lichtstärke von $L_2 = I_2$ bekannt, so findet man die von $L_1 = I_1$ nach der Beziehung $I_1 = I_2 \frac{r_1^2}{r_2^2}$.

1 Lichtmessung mit feststehenden Lichtquellen L_1 und L_2 sind fest, P kann zwischen beiden meßbar verschoben werden; r_1 und r_2 veränderlich.

2 Lichtmessung mit einer feststehenden Lichtquelle L_1 ist fest, L_2 ist mit P in unveränderlichem Abstand verbunden und wird mit diesem verschoben; r_2 fest, r_1 meßbar veränderlich.

2*a* L_1 und P in bestimmter Entfernung voneinander fest angebracht. L_2 kann für sich verschoben werden, r_1 fest, r_2 meßbar veränderlich. Wird zur Messung geringer Lichtstärken angewendet.

Um mit einer Vergleichslampe verschiedene Vergleichslichtstärken einstellen zu können, kann man den Abstand zwischen P und L_2 derart verändern, daß die Vergleichslampe im Photometer eine Helligkeit bewirkt, die der n-fachen Lichtwirkung entspricht. Mit dem so eingestellten r_2 mißt man dann weiter nach 2.

Die nach dem Entfernungsgesetz arbeitenden Photometer lassen sich nur im Photometerzimmer benutzen, da sie infolge ihrer Größe nicht tragbar sind. Es kommen jedoch häufig Fälle vor, in denen man kleinerer, gegebenenfalls tragbarer Photometer bedarf, z. B. wenn man in kleinen Photometerzimmern sehr lichtstarke Lampen messen will oder wenn es sich um die Messung von Lampen am Gebrauchsort oder um Beleuchtungsmessungen handelt. Da kann man die Schwächung der Beleuchtung des Photometerschirms nicht nach dem Entfernungsgesetz durch Verschieben des Photometers vornehmen, sondern muß zu anderen Mitteln greifen.

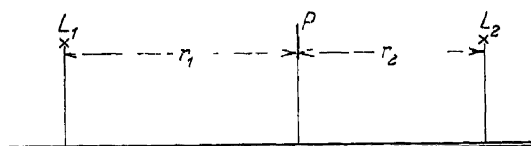



Abb. 61
Lichtmessung nach dem Entfernungsgesetz.

Deren gibt es nun mehrere. So läßt sich das Licht durch Absorption mittels Rauchglas- oder Milchglasplatten von bekanntem Absorptionskoeffizienten meßbar schwächen; zu diesem Zweck kann man auch Lochblenden anwenden oder ein Flügelrad von bestimmter Flügelbreite im Lichtweg kreisen lassen. Durch diese Vorrichtungen wird stets ein ganz bestimmter, unveränderlicher Prozentsatz des Lichts weggenommen; daher braucht man daneben noch eine meßbar veränderliche Schwächung. Diese läßt sich nun wieder nach dem Entfernungsgesetz durch Verschieben einer Lichtquelle (meist der Einheitslampe) bewirken, oder man macht von LAMBERTS Cosinusgesetz Gebrauch, indem man die Auffangfläche neigt, d. h. den Einfallswinkel des Lichts meßbar verändert, bis die gewünschte Schwächung eingetreten ist. Aus dem Einfallswinkel α berechnet sich dann die Lichtstärke $I = \frac{i}{\cos\alpha}$, wenn i die Lichtstärke der Vergleichslampe ist und die Beleuchtungswirkung von I durch Neigung der Auffangefläche geschwächt worden ist. Leider läßt sich dieses Verfahren nur beschränkt anwenden, da das Cosinusgesetz bei sehr schrägem Lichteinfall nicht mehr zutrifft. Am häufigsten bedient man sich eines verstellbaren Sektors mit meßbarer Öffnung, mit dem man einen mehr oder weniger großen Teil des Lichts (meistens der Vergleichslampe) abblendet. Auch hierbei darf man jedoch nicht zu nahe an die Schlußstellung herangehen, da sonst infolge von Beugungserscheinungen Fehler eintreten. Mehr als 90% des Lichts dürfen nicht abgeblendet werden

Abb 62 BECHSTEINS Luxmeter von SCHMIDT & HAENSCH, Berlin

Ein genau arbeitendes Instrument dieser Art ist das WEBERsche Photometer, das in entsprechender Ausführung von KRÜSS, Hamburg, und SCHMIDT & HAENSCH, Berlin, hergestellt wird Dieses Photometer dient zum Messen von Licht- und Beleuchtungsstärken

Zur Bestimmung der Beleuchtungsstärke im Freien und in Innenräumen eignen sich sehr handliche, tragbare Vorrichtungen, so das Luxmeter von BECHSTEIN (*Ztschr Ver. Dtsch. Ing.* **68**, 1271 [1924]), ausgeführt von SCHMIDT & HAENSCH, Berlin, und der Beleuchtungsmesser der OSRAM G. m. b. H, der auf dem Prinzip des BUNSENschen Fettfleckphotometers beruht.

Abb. 62 zeigt BECHSTEINS Luxmeter Das Gesichtsfeld G ist in 2 Hälften I und II geteilt I wird durch eine im Gerät befindliche Lampe über eine Milchglasplatte erhellt Die Lampe wird mittels des Widerstandes R auf eine vorgeschriebene Stromstärke eingestellt Das Feld II kann auf verschieden reflektierende Grautöne gestellt werden, so daß die Ablesung auf der Skala S mit entsprechenden Faktoren zu multiplizieren ist, um die richtige Beleuchtungsstärke in Lux zu erhalten Durch Drehen des Knopfes K wird die Lampe und dadurch die Helligkeit von I geschwächt oder verstärkt, gleichzeitig bewegt sich zwangläufig die Skala S Bei der Messung ist auf gleiche Helligkeit von I und II einzustellen, dabei soll die Trennungslinie möglichst verschwinden Der Meßbereich des Instuments beträgt $^1/_{100}$ bis 500 Lux

Das Luxmeter kann mit einer Schattenwerfeinrichtung nach NORDEN (*Licht und Lampe* **1923**, 470, 491) versehen werden zur Messung der Beschattung Mißt man die Beleuchtung E ohne Schattenwerfeinrichtung und dann die Beleuchtung E_b, wobei man mit der NORDENschen Blende eine Lichtquelle abgeschirmt hat, so findet man die Beschattung B in Prozent nach

$$B = \frac{E - E_b}{E} \cdot 100$$

Mit den bisher erwähnten Photometern findet man die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung. Die praktischen Lichtquellen (Lampen) strahlen zumeist in verschiedenen Richtungen des Raumes mit verschiedenen Lichtstärken. Je nach dem Zweck unterscheidet man:

Mittlere wagrechte (horizontale) Lichtstärke (I_h), sie ist der Mittelwert aller Lichtstärken in der durch den Lichtschwerpunkt gehenden Horizontalebene;

mittlere räumliche (sphärische) Lichtstärke ($I_{\bigcirc}$), sie ist jene Lichtstärke, die nach allen Richtungen des Raums gleichbleibend, der Lampe denselben Gesamtlichtstrom erteilen würde, wie ihn die Lampe mit den verschiedenen Lichtstärken bereits besitzt. Dafür gilt $\Phi = 4\pi\, I_{\bigcirc}$;

mittlere untere und obere halbräumliche (hemisphärische) Lichtstärke ($I_{\smile}$ und $I_{\frown}$), das sind jene Lichtstärken; die bei unveränderter Wirkung nach allen Richtungen des unteren bzw. oberen Halbraums der Lichtquelle dieselben Teillichtströme erteilen würden, wie sie die Lampe schon besitzt

Die Lichtausstrahlung von Lampen nach verschiedenen Richtungen legt man in der Lichtverteilungskurve fest. Diese enthält im winkelgetreuen einheitlichen Maßstab (Polarkoordinaten) die in einer lotrechten Ebene auftretenden Lichtstärken in Winkelabständen von gewöhnlich 10 zu 10°, wobei man von der nach unten gerichteten lotrechten Achse zählt. Die Lichtstromkurve gibt in ähnlicher Weise die Lichtströme wieder, nur bedient man sich rechtwinkeliger Koordinaten

Die Verschiedenheit unserer heutigen Lichtquellen in bezug auf die Lichtverteilung im Raum macht es erforderlich, das unter verschiedenen Winkeln ausgestrahlte Licht zu messen und aus den erhaltenen Zahlen die mittlere Lichtstärke zu berechnen. Um solche Messungen auszuführen, wendet man zweckmäßig Spiegelapparate an, mittels deren das Licht auf den Gipsschirm des Photometers gespiegelt wird Ein solcher Apparat (nach MARTENS) ist in Abb. 63 dargestellt.

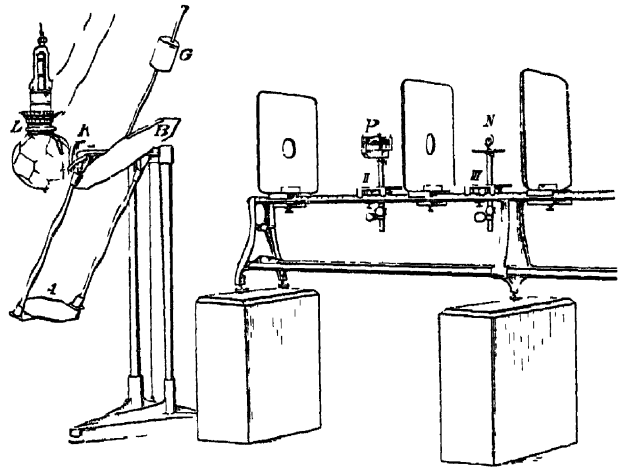



Abb 63 Spiegelapparat von MARTENS

An einem kräftigen Gestell ist ein rechteckiges Rohrgerüst, um eine wagrechte Achse drehbar, angebracht. Das Rohrgerüst trägt an seinem Drehpunkt einen geneigten Spiegel B, während ein zweiter ebenfalls geneigter Spiegel A am äußersten Ende angebracht ist Die Lampe L wird hinter dem Spiegel B aufgehängt. Ihr Licht fällt auf A, wird von hier nach B und von dort in das Photometer P gespiegelt. Die Winkel, unter denen das Licht von L nach A gestrahlt wird, liest man an der Teilscheibe K ab

Gewöhnlich mißt man von der Senkrechten nach unten (0°) bis zur Senkrechten nach oben (180°), u zw von 10 zu 10° steigend Aus den erhaltenen Werten läßt sich die Polarkurve in bekannter Weise aufbauen Bezeichnet man die unter den Winkeln $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$ gemessenen Lichtstärken mit $i_1, i_2 \ldots i_n$, so kann man den gesamten Lichtstrom Q durch Addition der auf die einzelnen Zonen fallenden Lichtmengen wie folgt berechnen:

$$Q = r^2\pi \, \Sigma \, (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)\,(i_1 + i_2) + \cdots (\cos \alpha_n - \cos \alpha_{n-1})\,(i_{n-1} + i_n)$$

Da nun die Kugeloberfläche $O = 4r^2\pi$ ist, so erhält man die mittlere räumliche Lichtstärke zu

$$I_0 = \frac{Q}{4r^2\pi} = \tfrac{1}{4}\,\Sigma\,(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)\,(i_1 + i_2) + \cdots (\cos \alpha_n - \cos \alpha_{n-1})\,(i_{n-1} + i_n)$$

Die mittlere obere bzw untere halbräumliche Lichtstärke ermittelt man, indem man nur die in der oberen bzw unteren Halbkugel gemessenen Werte in der beschriebenen Weise in Ansatz bringt und das erhaltene Q durch 2 teilt

Außer nach diesem Verfahren kann man die mittlere Lichtstärke auch graphisch aus der Polarkurve nach ROUSSEAU (*Comptes rendus des essais photométriques a l'exposition d'Anvers* 1885, LIEBENTHAL, *Elektrotechn. Ztschr* **10**, 337 [1889]) ermitteln oder den Mittelwert aus Messungen in gleichen Winkelabständen bestimmen.

Zur direkten Messung der mittleren räumlichen oder halbräumlichen Lichtstärke bzw. des zugehörigen Lichtstroms elektrischer Lampen bedient man sich der ULBRICHTschen Kugel. Vgl. ULBRICHT, Das Kugelphotometer München und Berlin 1920

Literatur: BERTELSMANN, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie. Stuttgart 1911 – BERTELSMANN, Rechentafeln fur Beleuchtungstechniker Stuttgart 1910. – BLOCH, Grundzuge der Beleuchtungstechnik. Berlin 1907. – LIEBENTHAL, Praktische Photometrie Braunschweig 1907 – UPPENBORN-MONASCH, Lehrbuch der Photometrie. Munchen und Berlin 1912. – WALSH, Photometry. London 1926. – WEDDING, Photometrie, in BLOCHs Lichttechnik Munchen und Berlin 1921

Angewandte Beleuchtung.

Die Lichtquellen kann man als Temperaturstrahler und Luminescenzstrahler unterscheiden. Bei den ersten wird die Lichtwirkung durch Erhitzen eines strahlungsfähigen Körpers auf hohe Temperaturen hervorgerufen, während im anderen Fall die Strahlung ohne wesentliche Temperatursteigerung erfolgt. Zur ersten Art gehören fast unsere sämtlichen praktischen Lichtquellen, zur zweiten Klasse die *Hg*-Bogenlampe und die Vakuumröhrenbeleuchtung. In der Flammenbogenlampe spielen sich beide Vorgänge nebeneinander ab.

Abb 64 Beleuchtungsgesetze

Als Energieart läßt sich das Licht auch auf bekannte Energiegrößen beziehen. Die ILLUMINATING ENGINEERING SOCIETY in New York (*Transactions of the Illum. Eng. Soc. N. Y.* **20**, 629 [1925]) empfiehlt 1 $Lm = 0{,}0015$ Watt Die Lichtausbeute elektrischer Lampen beträgt im Mittel 10 Lm je 1 Watt, somit werden nur 1,5 % der zugeführten Energie in Lichtenergie umgesetzt.

Unter „Beleuchtung" versteht man das Auftreffen des Lichts auf einen körperlichen Gegenstand. Fallen die Lichtstrahlen unter rechtem Winkel auf eine Fläche, die von der Lichtquelle L im Abstand r mit der Lichtstarke I beleuchtet wird, dann ist die Beleuchtung (sog. Normalbeleuchtung $E_n) = \frac{I}{r^2}$, vgl Fläche aa in Abb. 64. Die Fläche DF wird von den gleichen Lichtstrahlen unter dem Einfallswinkel α getroffen. Da $\overline{bb} = \frac{\overline{aa}}{\cos\alpha}$ ist, wird die wagrechte Beleuchtung $E_w = \frac{I \cdot \cos\alpha}{r^2}$ In gleicher Weise ergibt sich für die senkrechte Beleuchtung der Fläche cc $E_s = \frac{I \cdot \sin\alpha}{r^2}$ Bezeichnet man nun die lotrechte Entfernung der Lichtquelle von der Wagrechten, die Lichtpunkthöhe, mit h und die Entfernung der beleuchteten Fläche vom Lotpunkt A, dem Lampenfußpunkt, mit l, so kann man in die Gleichungen statt r^2 den Ausdruck $h^2 + l^2$ einsetzen, also z. B $E_w = \frac{I \cos\alpha}{l^2 + h^2}$ Der Vorteil dieses Vorgehens für die Praxis liegt darin, daß Lichtpunkthöhe und Abstand von der Lampe meist bekannt oder doch leicht zu ermitteln sind, während man r erst aus ihnen errechnen muß. Durch Umformung obiger Gleichungen ergibt sich ferner

$$E_w = \frac{I \cdot h}{\sqrt{(h^2 + l^2)^3}} = \frac{I \cdot \cos^3\alpha}{h^2},$$

$$E_s = \frac{I \cdot l}{\sqrt{(h^2 + l^2)^3}} = \frac{I \cdot \sin\alpha \cdot \cos^2\alpha}{h^2} \text{ und } E_w : E_s = \cos\alpha : \sin\alpha = h : l = \operatorname{cotg}\alpha$$

Wie sich die normale, wagrechte und senkrechte Beleuchtung voneinander unterscheiden, geht aus Abb. 65 hervor, in der die Beleuchtung einer Fläche durch einen 3 m darüber befindlichen Lichtpunkt von 100 HK Lichtstärke wiedergegeben ist. Auf der Ordinate sind die Beleuchtungsstärken in Lux, auf der Abszisse die Entfernungen l vom Fußpunkt in Metern aufgetragen. Man sieht, daß die Beleuchtung in allen Punkten am stärksten ist, wenn die beleuchtete Fläche rechtwinklig

zum Lichteinfall liegt (Kurve E_n). Liegt die Fläche zur Abszisse senkrecht (Kurve E_s), so beginnt die Beleuchtung bei O, erreicht dann einen Höchstwert und nähert sich von da ab mehr und mehr der Kurve E_n, da die normale Fläche sich allmählich der senkrechten nähert. Beide Beleuchtungen E_n und E_s nehmen in allen Punkten ab, sobald die Lichtpunkthöhe steigt. Die wagrechte Beleuchtung, Kurve E_w, ähnelt in ihrer Gestalt der Kurve E_n, steht ihr aber an Wert erheblich nach. Sie hat die Eigentümlichkeit, bei zunehmender Lichtpunkthöhe zunächst bis zu einem Höchstwert zu steigen und von da ab dauernd zu fallen Nach BLOCH tritt dieser Höchstwert für die Entfernung l vom Lampenfußpunkt ein, wenn die Lichtpunkthöhe $h = \frac{l}{\sqrt{2}} = 0{,}707\, l$ ist Dies gilt jedoch nur für einen Lichtpunkt, der sein Licht nach allen Seiten gleichmäßig ausstrahlt. Eine praktische Bedeutung kommt dieser Formel nicht zu.

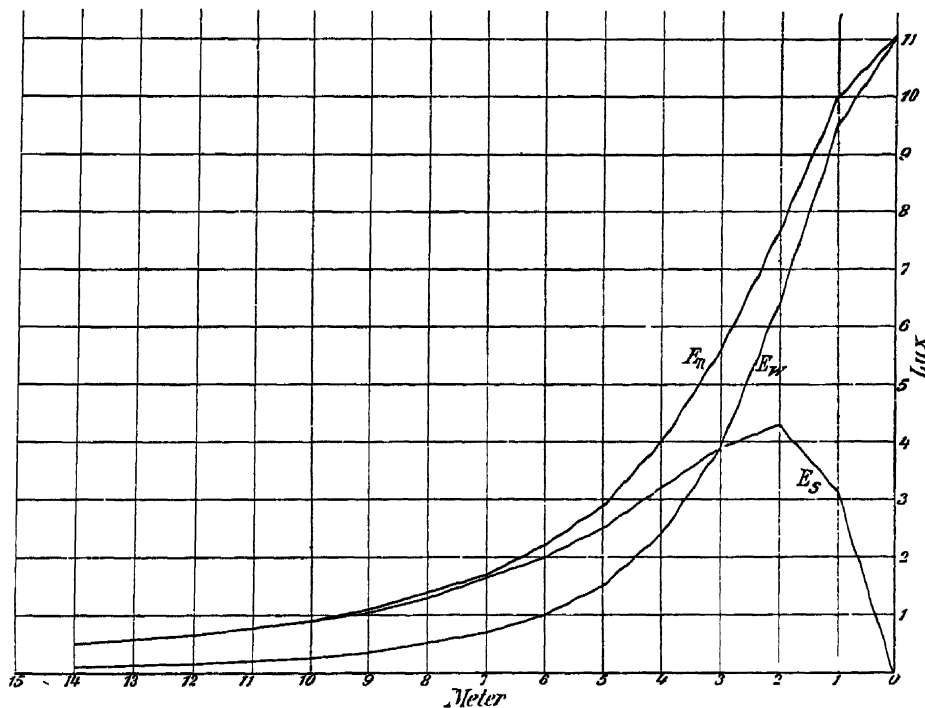



Abb 65. Beleuchtungskurven.

Die Beleuchtungsstärke mißt man im allgemeinen 1 *m* über dem Boden, bei Arbeitsbeleuchtung unmittelbar auf der beleuchteten Fläche. Die Beleuchtung einer Fläche ist in der Praxis nicht an allen Stellen gleich; man teilt dann die ganze Flache in moglichst viele, untereinander gleiche Flächenteile (Quadrate, Rechtecke), mißt im Mittelpunkt jedes Flachenteils und findet die mittlere Beleuchtung E_m der ganzen Fläche als arithmetisches Mittel aller gemessenen Werte. Als Gleichmäßigkeit der Beleuchtung bezeichnet man das Verhältnis der kleinsten zur hochsten Beleuchtungsstärke.

Die Berechnung von Beleuchtungsanlagen setzt die Kenntnis der notwendigen Beleuchtungsstärken voraus Diese sind in den Leitsätzen der DEUTSCHEN BELEUCHTUNGSTECHNISCHEN GESELLSCHAFT enthalten und im folgenden zusammengestellt·

A In Innenräumen Arbeitsbeleuchtung	Mittlere Beleuchtungsstarke Lx	Kleinste Beleuchtungsstarke Lx
Fur grobe Arbeit, z. B Walzwerke, Schmiede, Grobmontage u s w	15–30	10
Fur mittlere Arbeit, z. B Schlosserei, Dreherei, Montage, Kernmacherei, Tischlerei, Klempnerei, Spinnsale, Websale fur helle Garne u s w .	40–60	20
Fur feine Arbeit, z B Feinmechanik, Websale fur farbige und dunkle Garne, Bureauarbeit u. s w	60–90	30
Für feinste Arbeit, z B Uhrmacher- und Graveurarbeit, Setzerei, Naherei, Zeichnen u s w	90–250	50

	Mittlere Beleuchtungsstärke Lx	Kleinste Beleuchtungsstärke Lx
Verkehrsbeleuchtung.		
In Räumen von untergeordneter Bedeutung, auf Fahrwegen, Durchfahrten, Höfen, soweit sie dem Verkehr dienen	1 – 2	0,2
Auf Vorplätzen, in Nebengängen, Nebenräumen, Lagerräumen	2 – 5	0,6
In Aufenthaltsräumen, an Ein- und Ausgängen, in Hauptgängen, auf Treppen, in Werkstätten	5 – 15	2
B. Im Freien		
Auf Gleisfeldern	0,2 – 0,5	0,1 – 0,3
„ „ im Bereiche der Weichen, auf Fabrikhöfen, auf Kaianlagen	0,5 – 1,5	0,2 – 0,5
Auf Straßen und Plätzen mit schwachem Verkehr	1 – 2	0,1 – 0,5
„ „ „ „ „ stärkerem Verkehr	2 – 5	0,5 – 1
„ „ „ „ „ starkem Verkehr (auf Bahnhofsvorplätzen, Verkehrszentren in Großstädten)	5 – 20	1 – 4

Für die Güte der Beleuchtung ist ferner ausschlaggebend die Lichtdurchflutung des Raumes und die Vermeidung der Blendung. Die Lichtdurchflutung des Raumes ist im günstigen Fall gekennzeichnet durch die Richtungslosigkeit des Lichtes, wie wir es beim Tageslicht antreffen und am ehesten noch bei der indirekten Beleuchtung. Die auftretenden Schatten sind weich. Zur Vermeidung der Blendung wird folgendes angegeben:

a) Bei Allgemein- und Verkehrsbeleuchtung gelten Lampen von über 5 HK/cm^2 als blendend; jedoch nicht, wenn sie so hoch hängen, daß der Winkel zwischen der Wagrechten und der Blickrichtung nach der Lampe mehr als 30° beträgt.

b) Bei Platzbeleuchtung: werfen Lichtquellen mit einer Leuchtdichte von mehr als 0,75 HK/cm^2 ihr Licht unmittelbar in das Auge des Arbeitenden, so gelten sie als blendend.

c) Bei jeder Beleuchtungsart stört indirekte Blendung, hervorgerufen durch blanke Flächen, die das Licht ins Auge reflektieren.

Nach Arndt (*Licht und Lampe* **1927**, 589 und 625), der bei den Beleuchtungsvorschriften die Berücksichtigung physiologischer Gesichtspunkte mit Recht zu sehr benachteiligt findet, ist der Blendungswinkel von 30° zu klein, er selbst findet 60–65° Die Leuchtdichte B bei Blendung ist eine Funktion der Leuchtdichte H der Umgebung, an die sich das Auge adaptieren muß. Es besteht die Beziehung $B = 8\sqrt[8]{H}$. Wird bei gegebenem H der Wert B größer als der Formelwert, so tritt Blendung ein Nach Nutting liegen die Grenzen günstigsten Sehens (Sehfähigkeit) zwischen 0,00035 HK/cm^2 und 0,35 HK/cm^2; die oberste Grenze liegt bei einer Leuchtdichte von 18 HK/cm^2. Diese Leuchtdichte wird von allen elektrischen Lampen überschritten.

Die folgende Zusammenstellung enthält einige wichtige mittlere Kennzahlen für verschiedene Beleuchtungsarten, ausgenommen die elektrische Beleuchtung.

Beleuchtungsart	Lichtstrom = Lm	Lichtausbeute = Lm/Watt	Spezifischer Verbrauch W/Hk	Leuchtdichte HK/cm^2
Paraffin- bzw. Stearinkerze	6 – 14	0,1 0,2	133 - 86	0,7 0,8
Hefnerlampe	—	0,1	110	
Petroleumdochtbrenner	151	0,3	42	0,6 - 1,5
Petroleumglühlicht	604 – 607	1,2 – 1,4	10,6 9,2	4
Spiritusglühlicht	540	0,5	24	2,5
Gasglühlicht, stehend	415 – 1018	1,1 – 1,5	11,7 8,0	3,2 5,7
„ hängend	189 – 8250	1,4 – 1,7	4,5 – 3,6	6,4 – 8,0
Preßgasglühlicht	314 – 27025	1,6 - 2,1	3,6 2,7	25 30
Acetylenglühlicht	704 – 905	2,9 – 3,1	4,1 – 4,1	6,0 – 9,0

Ferner ist noch die Lampenanordnung und Lampenart zu erwägen. Bei der Straßenbeleuchtung berechnet sich der Lampenabstand L aus der Dammbreite a, der Bürgersteigbreite b und der Entfernung des mindestbeleuchteten Punktes von der nächsten Lampe l, wie folgt:

$$\text{Mittelbeleuchtung} \quad L = 2\sqrt{l^2 - \left(\frac{a}{2} + b\right)^2}$$

$$\text{Seitenbeleuchtung} \quad L = 2\sqrt{l^2 - b^2} + \sqrt{l^2 - (a+b)^2}$$

Für die Aufhängehöhe h der Lampen gibt BLOCH die Formel $h = 3{,}5 + \sqrt{I_{\circlearrowleft}/10}$, die sich aber nur für elektrische Lampen einigermaßen anwenden läßt Lampenabstand L und Aufhängehöhe h bestimmen die Gleichmäßigkeit der Beleuchtung. Je kleiner L und je größer h, umso gleichmäßiger wird die Beleuchtung. Bei Innenbeleuchtung sind die Verhältnisse viel verwickelter.

Das Steinkohlengaslicht.

Die Lichterzeugung durch Verbrennen des Leuchtgases mit leuchtender Flamme ist seit der Erfindung des Gasglühlichts vollig verlassen worden. Es sei deshalb auf die ältere Literatur, vor allem SCHILLINGS Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, III. Auflage, München 1879, verwiesen.

Das Gasglühlicht wird dadurch erzeugt, daß man ein Aschegerüst aus Thoriumoxyd mit 1% Ceroxyd in der entleuchteten Gasflamme erhitzt (s. auch Gasglühkorper). Dabei wird die Lichtwirkung der Gasflamme auf das 10—20fache gesteigert. Zur Erklärung dieser Erscheinung, sowie der, daß erst durch die geringen Mengen Ceroxyd das an sich nicht leuchtende Thoriumoxyd eine so starke Wirkung hervorruft, wurden zahlreiche Hypothesen entwickelt (vgl. *Journ. f. Gasbel* **1896**, 160; **1897**, 174, 339; **1898**, 17, 352, 733; **1901**, 411, 412, 819; **1902**, 670; **1903**, 445; **1904**, 1011, **1906**, 25). Die Strahlung der Auermischung ist eine reine Temperaturstrahlung. Die Mischung ist durch das Ceroxyd bei der Leuchttemperatur gefärbt. Dieses wirkt daher ähnlich wie der Sensibilisator bei der photographischen Platte (RUBENS).

Für die Wirkung des Gasgluhlichts ist also zweierlei maßgebend, einerseits die Zusammensetzung und andererseits die Temperatur des Aschegerusts. Bezuglich der Zusammensetzung wird auf Gasglühkorper verwiesen; die Temperatur des Glühkörpers wird durch die Temperatur der Heizflamme bedingt Da die Lichtstrahlung mit hohen Potenzen der absoluten Temperatur wachst, sucht man recht heiße Flammen zu erzielen.

Ein Brenner zur Erzeugung heißer Gasflammen war zur Zeit der Erfindung des Gasglühlichts bereits bekannt, der nach seinem geistreichen Erfinder benannte Bunsenbrenner (um 1850). Auf dem ihm zugrunde liegenden Prinzip der Entleuchtung der Gasflammen durch Zumischen von Luft zum Gas vor dem Verbrennen beruhen noch heute unsere samtlichen Brennerbauarten Wenn man von den Preßluftbrennern absieht, wird ferner bei allen Bauarten die zuzumischende Luft durch die lebendige Kraft des stromenden Gases angesaugt Hierzu bedient man sich der Injektorwirkung, man läßt den Gasstrahl in die Längsachse eines verhaltnismaßig weiten, womoglich trichterförmigen Rohrs, das beiderseits offen ist, einblasen Der Gasstrahl breitet sich in dem Rohr aus, treibt die vor ihm befindlichen Gas- bzw. Luftteilchen vor sich her und verdünnt dadurch die Atmosphäre in dem Rohr. Am Gaseintritt herrscht also Unterdruck, infolgedessen wird Luft angesaugt, die sich dem Gase beimischt. Die Höhe dieses Unterdrucks bzw. die Menge der angesaugten Luft hangt von der Geschwindigkeit des Gasstrahls und diese wieder vom Druck des Gases vor der Austrittsöffnung ab, da sich ja der Gasdruck beim Ausblasen in Geschwindigkeit verwandelt. Die praktische Ausführung eines solchen Gasinjektors sehen wir in Abb. 66, die einen Bunsenbrenner im schematischen Schnitt wiedergibt. Das Gas tritt seitlich ein und strömt durch die sog. Duse in das weite Brennerrohr A aus. Durch die Löcher g des Brennerrohrs wird Luft eingesaugt, mischt sich dem Gase bei und strömt mit diesem bei d aus, wo das Gemisch entzündet werden kann. (Wegen der mechanischen Wirkung des Bunsenbrenners s. PFOTENHAUER, Der Bunsenbrenner als Gasinjektor,

d A g g

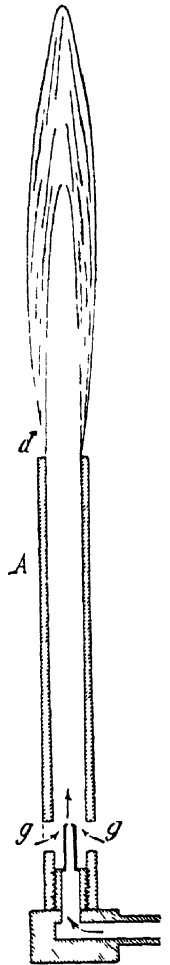



Abb 66 Bunsenbrenner im Schnitt

Wasser u. Gas **1912/13**, 467 ff.). Durch Vergrößern oder Verkleinern der Luftlöcher *g* laßt sich die Menge der angesaugten Luft und damit der Grad der Entleuchtung regeln.

Die richtig eingestellte Bunsenflamme enthält einen leuchtend grünen, spitzen Innenkegel, darüber erhebt sich ein ausgebauchter, dunkelblauer Kegel, und dieser wird von einem blaßblauen Mantel eingehüllt. Im grünen Kegel verbrennt die dem Gas durch Injektorwirkung beigemischte Luft, die Erst- (Primär-) Luft, in einer Leuchtgasatmosphare und fuhrt das Leuchtgas in Wassergas, ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf, uber. In dem Flammenmantel verbrennt das entstandene Wassergas mit der von außen zutretenden Luft, der Zweit- (Sekundär-) Luft, zu Kohlendioxyd und Wasserdampf (s. dazu HABER und RICHARDT, Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 809ff.). Die Temperatur beträgt am Fuß des grunen Kegels 300°, an der Spitze desselben 1550°, im Flammenmantel steigt sie nach FÉRY (*Journ. f Gasbel.* **1904**, 421) auf 1870°.

Das Stehlicht.

Das Stehlicht hat heutzutage bloß noch historisches Interesse. Während 1926 BERTELSMANN (*Gas- und Wasserfach* **69**, 601 [1926]) noch berichten konnte, daß der überwiegende Teil der Straßenbeleuchtung noch durch den alten Stehlichtbrenner, den Auer-C-Brenner, Abb 67, bestritten werde, findet man jetzt z. B. im Berliner Versorgungsgebiet keinen einzigen Stehlichtbrenner mehr.

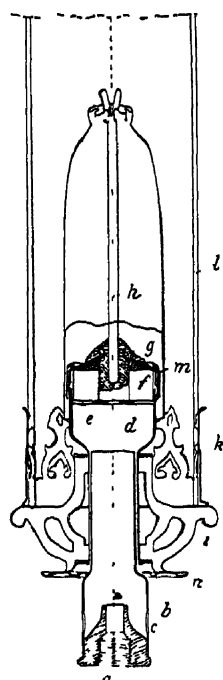



Abb 67. Auer-C-Brenner

Der Auer-C-Brenner wurde als erster praktisch brauchbarer Brenner seiner Art bereits 1887 von JULIUS PINTSCH gebaut und durch das *D. R P* 43991 geschützt, hat alle nachfolgenden Typen, wie Starklichtbrenner, Lukaslampe, Millenium-, Pharos- und Selaslicht, verdrangt, um schließlich selbst dem Hangelicht für Niederdruck (40–60 *mm WS*) und Hochdruck (800–2000 *mm WS*) zu weichen.

Das Hängelicht.

Die lebendige Kraft des aus der Duse ausstromenden Gases reicht auch dann zur Ansaugung der notwendigen Luftmenge aus, wenn das Gas abwärts stromt. Jedoch macht die abwärts brennende Flamme einige Vorkehrungen notig, die das Stehlicht nicht erfordert Die verbrannten Flammengase steigen am Brennerrohr in die Hohe, gelangen zu den Luftlöchern und mischen sich anstatt Luft dem Gase bei. Dadurch wird die Verbrennung unvollständig, die Flamme groß und kühl, und die Abgase riechen. Um dies zu vermeiden, muß man die Rauchgase ablenken und fur reichliche Zufuhr reiner Luft zu den Luftlochern sorgen Da die Verbrennung an der tiefsten Stelle des Brenners stattfindet, läßt sich eine gewisse Erhitzung des Gasgemisches im Brennerrohr nicht vermeiden Diese Erhitzung erhoht jedoch den Auftrieb und wirkt infolgedessen der Injektorarbeit entgegen Um dies auszugleichen, bildet man die Injektoren sorgfältiger aus als bei Stehlicht und wendet verhaltnismäßig lange Brennerrohre an. Mehrlochdusen sind fur Hängelicht nicht angebracht, da ihr Gasstrahl weniger Luft als der Einlochstrahl ansaugt Man bedient sich daher nur der Einlochdüsen. Die fruher beliebten Regeldusen, mit denen man die Gasmenge verstellen konnte, hat man aufgegeben und verwendet im allgemeinen feste Düsen. Im Gegensatz zum Stehlicht macht man beim Hängelicht die Erstluft fast stets regelbar, denn die Brenner verlangen eine sorgfältige Einstellung.

Niederdrucklicht In den ersten Jahren nach der Einführung des Hängelichts wurden sehr viele Arten von Brennern gebaut. Für Innenbeleuchtung in

Wohnräumen u. dgl. werden heute noch veraltete Konstruktionen verwendet, die s. Z. fur reines Steinkohlengas gebaut worden waren. Es muß festgestellt werden, daß das Gas für Zwecke der Innenbeleuchtung mehr und mehr von der elektrischen Beleuchtung abgelöst wird. Für Außenbeleuchtung bleibt sie die betriebssicherste Beleuchtungsart Seitdem in Deutschland das sog. „Normalgas" mit einem unteren reduzierten Heizwert von rund 3800 *kcal/m*³ fast allgemein abgegeben wird, hat die Gasbeleuchtung geradezu eine mustergültige Entwicklung genommen Man geht von einer Einheitsflamme aus, die bei gewöhnlichem Betriebsdruck (50 *mm WS*) 50 *l* Gas/*h* verbraucht. Der zugehörige Glühkörper hat eine Länge von etwa 20 *mm*. Durch Vereinigung mehrerer solcher Körper in einer Lampe kann man beliebig hohe Lichtstärken erzielen. Dadurch unterliegt die Gasbeleuchtung einer gewissen Norm, die den Betrieb sehr vereinfacht. Gebräuchlich sind 2-, 4-, 8-, 9-, 13-, 15- und 21flammige Gruppenbrenner. Die 2- und 8flammigen werden statt der alten Stehlichtbrenner in die Laternen eingebaut; sie heißen daher Einbaubrenner oder ihrer Form wegen auch Pilzbrenner. Der spezifische Verbrauch beträgt für jede mittlere untere, halbräumliche Hefnerkerze (*HK*▽) 1 *l* bis 0,8 *l* Gas/*h*. Der Verbrauch wird umso günstiger, je größer die Zahl der Glühkorper. Die 2flammigen Pilzbrenner haben eine mittlere untere halbräumliche Lichtstärke von 100 *HK*, sie steigt bei der 21flammigen Gruppenlampe auf rund 1300 *HK* Die zugehorigen Lichtströme (Φ▽) ergeben sich aus diesen Werten durch Multiplizieren mit 6,28. Abb. 68 zeigt den Schnitt eines Hängelicht-Einbaubrenners von EHRICH und GRAETZ samt den zugehorigen Lichtverteilungskurven Der Brenner ist noch mit Regelung der Gaszufuhr ausgestattet Abb 69 bringt ein neues Muster eines Pilzbrenners der HIRSCHHORN A. G, Berlin, der Brenner hat feste Duse. Der außerste Aufsatz dient zum Ableiten der Verbrennungsgase, wodurch der in der Zeichnung nicht wiedergegebene Reflektor geschützt wird. Die hoherflammigen Lampen sind derart angeordnet, daß man durch Druckwelle (s. S 185) rund ⅔ der Flammenzahl am Spatabend abschalten kann, um nach Abschwachen des Verkehrs die Straßen die ganze Nacht hindurch schwächer zu beleuchten Bei der 9flammigen Lampe enthalt der äußere Kranz 6 Flammen, der innere 3. Die außeren 6 Flammen können fur sich abgeschaltet werden. Bei der 13flammigen Lampe ist die Verteilung 9:4, bei der 15flammigen 10:5. Die 21flammige Lampe, von der wir den Schnitt eines Musters der HIRSCHHORN A.G. in Abb 70 bringen, hat 3 Flammenkränze 3:6:12.

Abb 68. Hangelicht-Einbaubrenner fur Straßenlaternen von EHRICH & GRAETZ, Berlin.

Abb 69. Pilzbrenner der HIRSCHHORN A. G, Berlin

Hochdrucklicht. Das Hangelicht eignet sich vorzüglich dazu, mit Preßgas oder Preßluft betrieben zu werden, und liefert in dieser Form sowohl die wirtschaftlichsten als auch die lichtstärksten Gaslampen. Die Hochdruckbrenner ähneln naturgemäß den Niederdruckbrennern in vielen Beziehungen und werden wie sie mit Vorwärmvorrichtungen ausgestattet Ihre kennzeichnende Abweichung vom Niederdruckbrenner besteht darin, daß der Glühkörper den Brennerkopf fest umschließt, die Flammengase also durch das Glühkörpergewebe ins Freie treten müssen Im übrigen sind die Hochdruckbrenner aus stärkerem Material gearbeitet, da sie höheren Temperaturen standhalten müssen, und sind sorgfältiger ausgeführt, weil sie bezüglich der Regelung recht empfindlich sind.

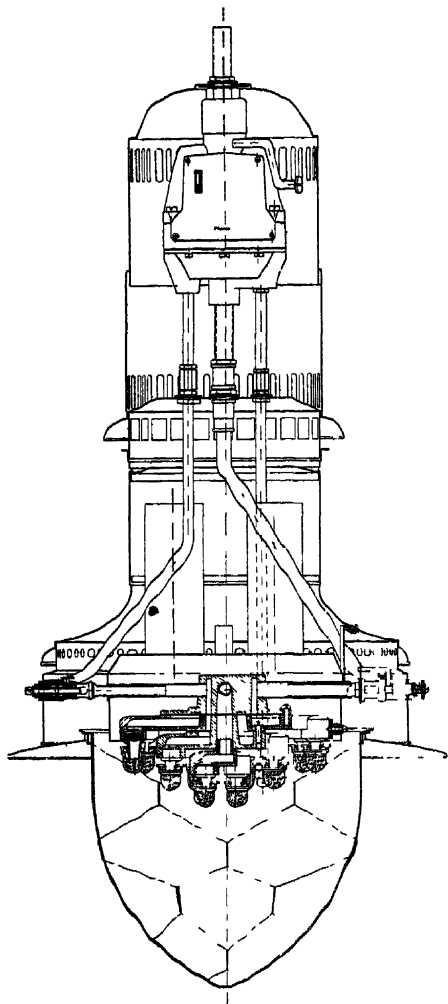



Abb. 70 21flammige Außenlampe der HIRSCHHORN A G, Berlin.

Die Straßenlampen weichen in ihrer Bauart wesentlich von der beschriebenen ab Das zeigt sich an Abb 71, die eine 3flammige Lampe von 2000 *HK* Lichtstärke (EHRICH und GRAETZ, Berlin) darstellt

Abb 71. 3flammige Straßenlampe zu 2000 *HK*

Die Düsen *o* werden vom Dach her in die Brenner eingelassen und haben so lange Rohren *p*, daß der Injektor *k* bereits im zylindrischen Lampenteil liegt. Die Brennerrohre *g* sind nach unten absatzweise erweitert und enden in Siebköpfe *e* aus Carborund, auf die die Glühkörper unmittelbar aufgebunden sind Der Lampenmantel ist doppelwandig und durch wagrechte, mit versetzten Öffnungen versehene Böden h_1—h_4 in mehrere Kammern geteilt Die Verbrennungsluft tritt durch den gelochten Schirmring *b* ein, fällt zum Teil in die Glocke *a* ab und gelangt hier als Zweitluft zu den Flammen Der andere Teil durchzieht die Kammern von $h_1 - h_4$, wärmt sich an dem Schornstein *c* vor und tritt bei *f* in die Brenner ein Als Luftregelung dient ein gelochter Ring *t*, der von außen her mittels des Zahntriebs *z* gedreht wird Die Rauchgase

steigen im Schornstein auf, umspülen die Brennerrohre und fließen durch die Dachhaube ab Um zu verhindern, daß außer dem Rauchgase überflüssige Luftmengen den Schornstein durchfließen und kühlend wirken, ist der Schornsteineingang dicht über den Brennerköpfen durch einen 3eckigen Blecheinsatz eingeengt Diese Lampen stellen z. Z. den letzten Fortschritt auf dem Gebiete der Gasbeleuchtung dar. Sie werden für Lichtstärken von 1000–4000 *HK* angefertigt und verbrauchen für 1 *HKh* (Φ_{υ}=6,28 *Lm*) 0,5–0,8 *l* des heutigen Normalgases In der letzten Zeit baut man auch Preßgaslampen mit einer größeren Zahl von Glühkörpern (7 bis 9)

Um statt des Preßgases Preßluft anwenden zu können, muß man die Lampen entsprechend ändern. Die Düse läßt in diesem Fall Preßluft ausströmen, und letztere saugt das Niederdruckgas und weitere Luftmengen an.

Lichtverteilung Die Anordnung des Hängelichts im Raum bedingt es, daß das Licht vorwiegend unterhalb der Wagrechten ausgestrahlt wird, und darin liegt die Stärke dieser Lichtart. Brauchen wir doch für die Zwecke der praktischen Beleuchtung gerade das nach unten ausgestrahlte Licht, weil unsere Arbeitsfläche fast stets wagrecht unter der Lichtquelle liegt

Außenlampen werden stets mit emaillierten Eisenblechschirmen und gewöhnlich mit Klarglasglocken ausgerüstet. Der Schirm wirkt bei ihnen umso stärker, je näher ihm die Glühkörper liegen.

Literatur: AHRENS, Die Entwicklung des hängenden Gasglühlichts München 1907. — BERTELSMANN, Lehrbuch der Gasverwendung. Stuttgart 1911. — BERTELSMANN, Die Gasbeleuchtung und die Straßenbeleuchtung mit Gas, in BLOCHs Lichttechnik. München und Berlin 1921. — BERTELSMANN, „Hütte", II. Bd, S. 906. Berlin 1926 — BÖHM, Das Gasglühlicht Leipzig 1905. — CASTELLANI, Das Gasglühlicht. Wien 1901 — GENTZSCH, Das Gasglühlicht. Stuttgart 1895. — HARTWIG, Das Gasglühlicht. Dresden 1894 — PELLETREAU, L'incandescence par le gaz. Paris 1903 — STRACHE, Gasbeleuchtung und Gasindustrie Braunschweig 1913. — TRUCHOT, L'éclairage à incandescence. Paris 1899

Die Zünd- und Löschvorrichtungen.

So bedeutend die auf dem Gebiet des Gasglühlichts erzielten Fortschritte sind, wären sie allein doch nicht imstande gewesen, dem Gasglühlicht seine heutige Verbreitung zu schaffen, sofern man noch jetzt darauf angewiesen wäre, einzig und allein mittels eines Streichholzes oder einer Lunte die Brenner zu entzünden. Die Notwendigkeit einer bequemen Zündung des Gases ist schon früh erkannt worden, und bereits lange vor der Einführung des Gasglühlichts hat man sich mit dieser Frage beschäftigt. Im Laufe der Zeit sind nun so viele Vorschläge zum genannten Zweck gemacht und großenteils ausgeführt worden, daß im Rahmen dieser Arbeit nicht annähernd alle erwähnt werden können Es sollen daher nur die Grundzüge und die wichtigsten heute gebräuchlichen Bauarten besprochen werden

Die Betätigung der Gasbrenner geschieht in zwei Stufen, die erste ist die Bewegung des Absperrorgans, die zweite die Entzündung des Gasstroms In den allereinfachsten Fällen führt man beide Vorgänge mit der Hand aus und begnügt sich damit, das Streichholz zu sparen Die hierbei gebrauchten Vorrichtungen werden als Gasanzünder bezeichnet. Als nächste Stufe ist die Zündart anzusehen, bei der man das Sperrorgan von Hand bewegt, die Zündung aber selbsttätig verlaufen läßt Zu dieser Gruppe gehören die Kleinsteller und Selbstzünder. Den Übergang zu den Fernzündern bilden die Kleinsteller, deren Absperrorgan durch ein Uhrwerk bewegt wird, die Zünduhren.

Die Fernzünder zerfallen in zwei Gruppen: 1 Fernöffner und Schließer, d s Kleinsteller, bei denen nur das Absperrorgan aus der Ferne mechanisch betätigt wird; 2. eigentliche Fernzünder, bei denen sowohl die Bewegung des Absperrorgans wie die Zündung des Gasstroms aus der Ferne geschieht

Zum Zünden werden (außer der Lunte) folgende Mittel benutzt: kleine Gasflammen (sog Dauerflammen), Platinmohr, Cereisen, elektrische Funken und elektrisch erhitzte Platindrähte. NEWTON (*E. P* 3782 [1874]) hat die Anwendung von Zündsätzen aus Knallquecksilber, Schwefelantimon und Salpeter, die durch Schlag zur Explosion gebracht werden, als Zündmittel empfohlen. Diese Zünder sind heute noch bei Sicherheitsgrubenlampen in Gebrauch.

Gasanzünder. Zum Anzünden von Gaslampen in geschlossenen Räumen werden an Stelle der Streichhölzer und Wachsfäden häufig Reibzünder benutzt Sie tragen an der Spitze einen Cereisenstift, der an einer Feile gerieben wird. Im Handgriff ist eine Spannvorrichtung untergebracht, mittels deren die Feile durch Federkraft bewegt wird. Eine mustergültige Bauart wird unter der Bezeichnung „Telefunken" von der GASZÜNDERGESELLSCHAFT, Berlin, hergestellt. Diese Zünderarten sind hauptsächlich dort in Gebrauch, wo Streichhölzer nicht benutzt werden dürfen, also in Warenhäusern, Läden und Werkstätten, in denen leichtentzündliche Stoffe angehäuft sind. In Haushaltungen trifft man sie, abgesehen von den Telefunkenzündern, seltener an.

Die Straßenlampen werden in kleinen Orten häufig mit Spirituslampen angezündet. Da es nun zeitraubend und umständlich wäre, die Lampengehäuse zu öffnen, um zu den Brennern zu gelangen, bedient man sich vielfach der Gashilfszündungen, die als Löffel-, Kletterflammen- oder Durchschlagzündung ausgebildet werden. Bei der nur für Stehlicht anwendbaren Löffelzündung ist über der Spiritusflamme eine nach unten offene, etwas geneigte Blechrinne angebracht Zum Zünden schiebt man diese Rinne durch eine Klappe im Laternendach über den Zylinder, nachdem man den Gashahn geöffnet hat. Das Gas-Luft-Gemisch tritt aus dem Lampenzylinder in die Rinne ein, fließt in ihr aufwärts bis zur Spiritusflamme und entzündet sich daran. Die Entzündung pflanzt sich dann als Explosion bis zum Brenner fort (MUCHALL, *D. R. P.* 25257, 74038).

Kleinsteller. Die am weitesten verbreitete Zündart, besonders für Straßenlampen, ist die mittels Dauerflammen, sog. Kleinsteller.

Selbstzünder. DÖBEREINER entdeckte 1823, daß Platinmohr imstande sei, Wasserstoff unter Erglühen zu entzünden, und versuchte, diese Wirkung des fein verteilten Platins zum Bau eines Feuerzeugs zu verwenden Da das Mohr aber als solches infolge von Sinterung zu schnell seine Wirksamkeit verlor, empfahl LIEBIG (*Poggendorf Ann.* **17**, 107 [1829]), es mit indifferenten, porösen Körpern zu mischen DÖBEREINER (Zur Chemie des Platins, 1836) wendete daraufhin anfangs Asche pflanzlicher Stoffe, später Ton an und ging dann zur Benutzung von Meerschaum (*Journ prakt Chem.* **17** [1839]) über Mit derartigen Mischungen aus Meerschaum und Platinsalmiak, die zu Pillen geformt und geglüht wurden, gelang es, Wasserstoff mit Sicherheit zu entzünden. Die viel wichtigere Aufgabe, auch Leuchtgas auf diesem Wege zu entzünden, blieb jedoch lange Zeit ungelöst, da Platinmohr im Leuchtgasstrom nicht zum Glühen kommt

Im Jahre 1888 machte nun ROSENFELD (*D R P* 47128, *Journ. f Gasbel* 1889, 913) die wichtige Entdeckung, daß Leuchtgas Platinmohr zum Glühen bringt, wenn die Kontaktsubstanz sich an der Grenze des die Luft durchstreichenden Gasstroms befindet, also im Gemisch mit Luft darauf einwirkt Freilich reicht die Temperatur des Platinmohrs zum Zünden nicht aus, doch war damals bereits bekannt, daß Platindraht, im vorgewärmten Zustande einem Leuchtgas-Luft-Strom ausgesetzt, sich bis zur Weißglut, also höher als die Entzündungstemperatur des Leuchtgases, erhitzt ROSENFELD verband daher die Platinmohrpillen derart mit feinen Platindrähten, daß die Wärme von dem Platinmohr auf den Draht überging und letzterer, auf diese Weise vorgewärmt, sich im Gasstrome auf Weißglut erhitzte und das Gas entzündete. Damit war die Grundlage für den Selbstzünder geschaffen, doch die Ausbeutung ging in andere Hände über Man beschäftigte sich zunächst mit der Zündpille, da diese auf die Dauer in ihrer Wirksamkeit zurückging Hier muß vornehmlich auf die Arbeiten von DUKE (*D R P* 91284), PERL & CO (*D. R. P.* 104035) und der DEUTSCHEN GASSELBSTZÜNDER-GESELLSCHAFT (*D R P* 96431) hingewiesen werden Man erkannte, daß es sich darum handle, feuerfeste Pillen mit nicht sinterndem Platinmohr herzustellen; doch gelang es erst NOWACK (*D. R. P.* 113861, 120311), ein dauernd brauchbares Material zu erzeugen. Als Bedingung für gute

Zundpillen fand NOWACK, daß das Platinmohr in genügender Menge vorhanden, aber moglichst fein verteilt und daß seine Träger porös, feuer- und säurebeständig sein müssen.

Die Herstellung der Zündpillen gestaltet sich heute in kurzen Zügen folgendermaßen: Meerschaum wird durch Behandeln mit Salzsäure von alkalischen Erden, Eisen, Tonerde und löslichen Silicaten befreit und mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen. Darauf entfernt man etwa vorhandene Fette, Öle und Harze mit absolutem Alkohol und Äther Die so vorbereitete Masse besteht fast nur aus Kieselsäure, ist sehr porös und feuerbeständig. Man tränkt sie mit einer Lösung von Platinsalzen und Salzen solcher Metalle, die einen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, z. B. des Thors und Zirkons, dann trocknet man die Masse und glüht sie in einer reduzierenden Atmosphäre. Die fertigen Zündpillen haben einen Durchmesser von etwa 3 *mm*; sie werden mit feinen Platindrähten derart durchzogen, daß die Drähte als Büschel von den Pillen ausgehen

Die Selbstzünder sind für den Betrieb im Freien nicht zu gebrauchen, da sie durch die Luftfeuchtigkeit vorübergehend unwirksam werden. Schwefelwasserstoff und Ammoniak wirken vergiftend auf das Platinmohr ein; aus diesem Grunde kann man auch in Abortanlagen und stark besetzten Schlafräumen Selbstzünder nicht verwenden (s. im übrigen: DREHSCHMIDT, Über Gasselbstzünder, *Journ. f. Gasbel.* **1897**, 297; KILLING, Über die automatische Zündung von Leuchtgas, ebenda **1899**, 293, Neuere Gasselbstzünder, ebenda **1905**, 56; GRIX, Gasselbstzünder, ebenda **1910**, 457, 1193)

Zunduhren: Der Gedanke, das Absperrorgan eines Brenners durch ein Uhrwerk zu vorausbestimmten Zeiten öffnen und schließen zu lassen, liegt sehr nahe, und er findet sich auch bereits 1875 in dem *E. P.* 3526 von CLARK niedergelegt. Im Jahre 1880 machte GAMSTER im *D. R. P.* 17004 sogar den Vorschlag, ein derartiges Uhrwerk durch ein über dem Brenner angebrachtes Flügelrad aufziehen zu lassen Ferner wollen SANDERS und WILLETT (*D. R. P.* 53063) auch die Zündung selbst durch das Uhrwerk vermitteln, indem das Uhrwerk beim Öffnen des Sperrorgans die Kontaktfeder einer elektrischen Leitung in Schwingung versetzt und dadurch im Bereich des Gasstroms eine Reihe von Öffnungs- und Schließungsfunken erzeugt, die zündend wirken. Die beiden letztgenannten Vorschlage haben keine Beachtung gefunden, während man die Anwendung von Uhrwerken in spateren Jahren weiter ausgebildet hat Mit diesem Zweig der Zündertechnik beschäftigen sich z. Z. vornehmlich die Firmen ROTHENBACH, Zürich, DEUTSCHE GASZÜNDERFABRIK, Elberfeld, und DANUBIA Der Grundzug der Zünduhren besteht darin, daß das Uhrwerk ähnlich den Weckuhren eingerichtet ist und zu bestimmten Zeiten das Absperrorgan eines Brenners, Hahn oder Ventil, öffnet und schließt, wahrend die Zündung durch Zündflammen geschieht. Zum Teil sind die Zunduhren derart gebaut, daß sie dem Brennkalender folgen, also sich innerhalb gewisser Grenzen der Taglänge anpassen. Auf die Einzelheiten hier einzugehen, wurde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten Es sei diesbezüglich auf folgende Aufsatze verwiesen *Journ. f. Gasbel* **1900**, 891, **1903**, 751, **1912**, 545

Fernoffner Die Aufgabe der Fernoffner besteht ebenso wie die der Zünduhren lediglich in der Betatigung des Absperrorgans, wahrend die Zundung durch Zundflammen erfolgt Die erforderliche Kraftäußerung wird fern von dem Wärter, gegebenenfalls auf einer Zentralstelle fur eine große Anzahl von Brennern gleichzeitig von Hand ausgefuhrt und durch ein gasformiges Mittel zu den Brennern geleitet. Die Übertragung der Kraftaußerung auf das Absperrorgan vermittelt eine Membran, ein Schwimmer, ein flüssiges Ventil oder ein Kolben. Als gasförmiges Mittel dient entweder das Leuchtgas selbst oder Luft Die Kraftaußerung besteht stets in einer Druckänderung des gasförmigen Mittels Hält diese Druckänderung so lange wie die Zustandsänderung des Brenners an, so spricht man von einer

Druckzündung und unterscheidet Luftdruck- und Gasdruckzündung Dauert die Druckanderung nur so lange wie der Zünd- und Loschvorgang selbst, so liegt eine Druckwellenzündung vor, diese pflegt man niemals mit Luft, sondern stets mit Leuchtgas zu betreiben.

Die **Luftdruckzünder** werden sowohl bei Innenbeleuchtung als auch bei Straßenbeleuchtung angewendet. Bei der **Innenbeleuchtung** pflegt man Kolbenzünder zu benutzen. Der wichtigste Teil an ihnen ist ein wagrecht liegender Zylinder mit Ventilkolben, der einerseits an die Gasleitung, andererseits an die Druckluftleitung angeschlossen wird und sich an Stelle des Absperrhahns vor der Brennerdüse befindet. Die Luft leitet man durch ein dünnes Messingröhrchen zu und ruft die Druckänderung durch Bewegung eines Kolbens hervor, der in einem als Schalter ausgebildeten Zylinder steckt. Zieht man den Kolben heraus, so entsteht in der Luftleitung Unterdruck, der Ventilkolben am Brenner wird angesaugt und gibt die Gasleitung frei. Schiebt man den Kolben am Schalter ein, so tritt Drucksteigerung ein, und die Gasleitung wird abgesperrt Zu dieser Art gehoren die Zünder von WEBER-MARTI, *D. R. P.* 119058, KOMMANDITGESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE UNTERNEHMUNGEN, *D. R. P.* 117995, der **Pneuma-** und der **Askanialuftdruckzünder**. Solche Zünder arbeiten bei Stehlicht zufriedenstellend, wenn die Druckluftleitungen nicht zu lang sind. An Hangelichtbrennern brennt der dicht über dem Brenner liegende Kolben manchmal fest.

Bei der **Straßenbeleuchtung** lassen sich Kolbenzünder nicht verwenden, da die Beweglichkeit des Kolbens durch Einfrieren oder durch Naphthalinabscheidung bald beeinträchtigt werden wurde. Man zieht deswegen hierfur Zunder mit Membran oder flüssigem Ventil vor So stellt FRIEDRICH SIEMENS, Dresden, einen Luftdruckzünder her, bei dem das Gas durch einen Quecksilberverschluß abgesperrt wird, sobald man die Luftleitung unter Druck stellt Hebt man den Druck auf, so fällt das Quecksilber und gibt dem Gas den Weg zum Brenner frei Die Luftdruckzunder können für Straßenbeleuchtung nur dann in Frage kommen, wenn das Gasrohrnetz noch nicht liegt, so daß die Luftleitung zusammen mit der Gasleitung verlegt werden kann. Andernfalls sind die Kosten zu hoch (RODEBECK, Siemensdruckluftzündung, *Journ. f. Gasbel* **1911**, 726, HERTEL, dasselbe, ebenda **1913**, 208) Eine Ausnahme tritt ein, wenn Preßluftlampen vorhanden sind Diese zundet man selbstverständlich stets mit Luftdruckzundern, u. zw verwendet man dazu Membranzünder, die in ihren Grundzügen den im folgenden zu beschreibenden Gasdruckzündern gleich sind

Die **Gasdruckzunder** sind alter als die mit Druckluft arbeitenden, bereits um 1850 hat KLINKERFUES (*Journ. f. Gasbel* **1871**, 514) sich mit ihnen beschaftigt Die vielen, im Lauf der Zeit entstandenen Bauarten haben das gemeinsam, daß bei steigendem Druck das Gasabsperrorgan geoffnet und bei fallendem Druck geschlossen wird Wie bei den Luftdruckzündern muß aber der hohe bzw niedere Druck wahrend der ganzen Betriebsdauer anhalten Fallt der Druck an irgendeiner Stelle des Rohrnetzes, z. B infolge starker Gasentnahme, so werden die dort befindlichen Lampen geloscht, steigt er am Tage um den erforderlichen Betrag (10 – 20 *mm*), so werden die Brenner gezündet Darin liegt die Schwache dieser Zunderart Man hat die verschiedensten Mittel angewendet, Membranen (HENKE und ZBOROWSKY, *Journ. f. Gasbel.* **1873**, 335, KORWAN und FLURSCHEIM, ebenda **1874**, 775, WESTPHAL, *D. R P* 14036), Quecksilber- oder Glycerinverschlusse (BENNETT, *E. P* 2101 [1872], RAUPP, *Journ f. Gasbel* **1873**, 201, GREEN und BARROW, *F P* 2889 [1873], SCHWARZKOPF, ebenda **1908**, 726), Schwimmglocken (GROTHE, *D R. P* 14595, BAILER, *Journ f Gasbel* **1889**, 1021, NEBENDAHL, ebenda **1898**, 109, MILBERT, ebenda **1905**, 136) u. s w; doch ist es nicht gelungen, die Gasdruckzunder in nennenswertem Maß für Niederdrucklicht einzufuhren. Dagegen macht man von ihnen mit großem Vorteil Gebrauch bei Preßgaslampen, u zw. wendet man ausschließlich Membranzünder

an (MEIER, *D R P.* 134956, 148498; SELAS A.-G., *D. R. P.* 193631; AUERGESELLSCHAFT, *D. R P.* 204352, 229605, 237206, STEILBERG, *D. R. P.* 239830; EHRICH & GRAETZ, *D. R. P.* 240234). Einer der verbreitetsten Preßgaszünder für Hängelichtlampen, der Selaszünder, ist in Abb. 72 im Querschnitt dargestellt.

An einen gußeisernen Hahn *B*, der oben mit der Gaszuleitung, unten mit der Lampe verbunden ist und 2 Winkelbohrungen besitzt, ist mittels eines eiförmigen Flansches das gußeiserne Gehäuse *A* mit dem Gaseinlaß *a* und dem Auslaß *b* angeschlossen Das Gehäuse ist durch einen Boden mit dem Ventil *f* in zwei Räume geschieden Oben befindet sich inmitten des Gehäuses eine mit der Außenluft verbundene Kammer *d*, die vom Gehäuseinnern durch die gewichtsbelastete Ledermembran *e* abgesperrt ist An dieser Membran hängt das oben und unten geführte Ventil *f*, überdeckt von einer Querleiste, die das Zündflammenventil *g* trägt Die Zündflammenleitung geht von *c* aus Solange in der Gasleitung Niederdruck herrscht, hängt die Membran in der gezeichneten

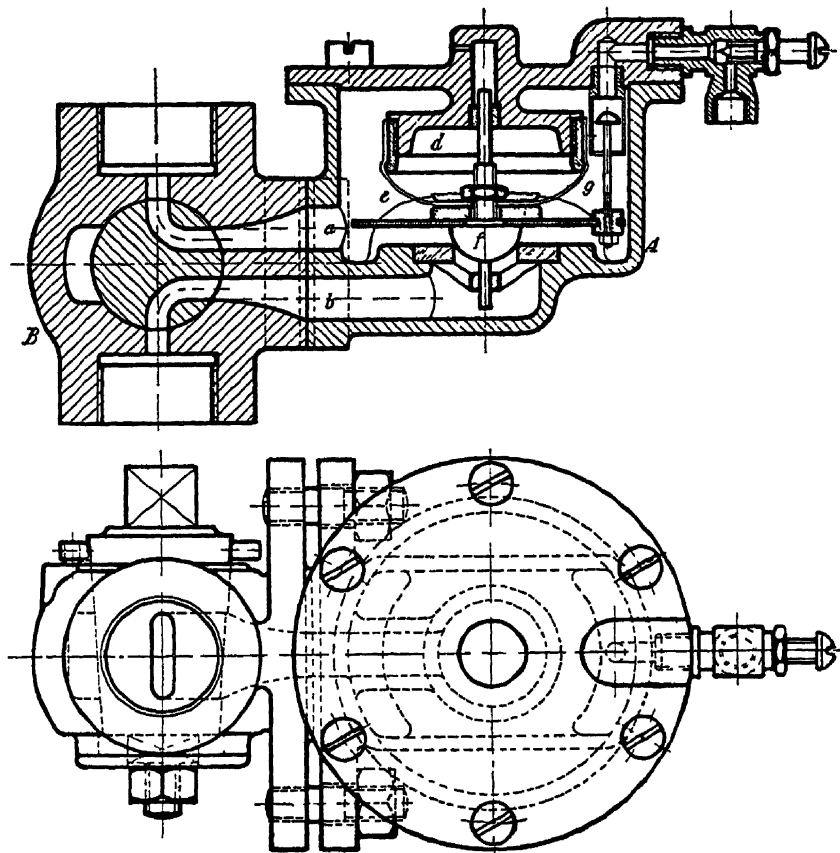



Abb 72 Selaszünder

Stellung, das Ventil *f* schließt die Verbindung zwischen *a* und *b* ab, das Ventil *g* ist offen und laßt Niederdruckgas in die Zündflammenleitung eintreten Beim Ansteigen des Drucks wölbt sich die Membran nach oben aus, nimmt das Ventil *f* mit und gibt damit den Gasweg zur Lampe frei Gleichzeitig wird das Ventil *g* geschlossen und der Gaseintritt in die Zündflammenleitung gesperrt Während der Aufwärtsbewegung der Membran wird die Zündflamme infolge des erhöhten Drucks lang, so daß die Zündung gesichert ist Derartige Zünder sind bereits seit vielen Jahren in Gebrauch und haben sich vorzüglich bewährt

Die Druckwellenzünder unterscheiden sich von den Druckzündern dadurch, daß die zur Betätigung nötige Druckerhöhung nicht so lange gehalten zu werden braucht, wie die Lampe brennt Man steigert den Druck, bis die Lampen entzündet sind, und laßt ihn dann wieder abfallen, d h. man gibt nur eine Druckwelle Zum Löschen ist dann ebenfalls eine Druckwelle erforderlich. Dies wird dadurch ermöglicht, daß man das Absperrorgan, nachdem es durch den Druckanstieg bewegt worden ist, mittels einer Sperrklinke festhält, so daß es nicht in seine ursprüngliche Lage zurückfallen kann Als Mittel zur Übertragung der Druckbewegung auf das Absperrorgan bedient man sich entweder einer Membran (*Bamag, Journ. f Gasbel* **1905**, 92, *D R P.* 145050, GAHLEN-SCHNORRENBERG, *D. R. P.* 199579, *Journ. f. Gasbel* **1908**, 372) oder einer in Glycerin bzw. in Quecksilber schwimmenden

Glocke (WUSTER, *D. R. P.* 39166; CUTLER HAMMER MANUFACTURING CO., *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 218, ROSTIN, *D. R. P.* 144740, *Journ. f Gasbel.* **1905**, 1161, HANDSCHUG, ebenda **1905**, 35, GASFERNZUNDERGESELLSCHAFT, ebenda **1911**, 892)

Einen Membranzunder, u. zw. die sehr weit verbreitete Bauart der *Bamag*-Berlin, ist in Abb 73 mit geöffnetem Gehäuse dargestellt. Das kegelförmige, gußeiserne Gehäuse ist an seiner breitesten Stelle durch eine Membran aus imprägniertem Stoffe in 2 Räume geschieden. Auf der Membran lastet von rechts her der Gasdruck, von links her der Atmosphärendruck und der Druck einer Spiralfeder, der von außen her eingestellt werden kann. Sobald die Druckerhöhung einsetzt, drückt sie die Membran nach links durch, letztere nimmt auf ihrem Wege ihre Führungsstange mit und bewegt dadurch ein Zahnrad, das mittels eines Exzenters und eines Hebels das unter der Duse sichtbare Absperrventil anhebt. Eine in das Zahnrad eingreifende Sperrklinke hindert den Rückgang der Bewegung. Erfolgt eine zweite Druckerhöhung, so wird das Zahnrad um einen Zahn weiter gedreht und betätigt mittels des Exzenters den Hebel derart, daß das Ventil wieder zufällt Durch Einlage eines toten Hubs kann man den Zünder so einrichten, daß er erst bei der dritten Druckwelle löscht, dies wendet man für die sog Nachtflammen an, die bis zum Morgen brennen sollen, wahrend die Abendflammen bereits um Mitternacht oder früher geloscht werden

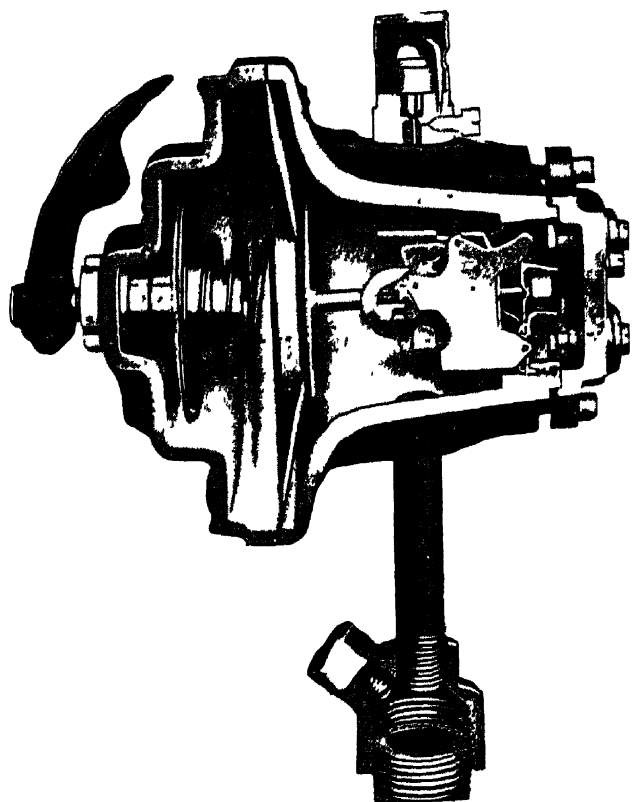



Abb. 73 *Bamag*-Zunder

Beim *Bamag*-Zunder wird nur die Uberhohung des gewohnlichen Gasdrucks zur Betatigung ausgenutzt, da mithin die verfügbare Kraft recht gering ist, kann man damit nur ein Ventil bewegen Die Druckwelle hat gewohnlich bis 60 *mm* Höhe und wird 10′ lang gehalten; man erzeugt sie für die ganze Straßenbeleuchtung gemeinsam durch vorübergehende Belastung des Stadtdruckreglers

Die Druckwellenzünder sind die einzigen Zündvorrichtungen, die einen nennenswerten Erfolg bei Straßenbeleuchtung ergeben haben, und werden schon seit einer Reihe von Jahren in ziemlich ausgedehntem Maße verwendet S dazu im *Journ. f. Gasbel* PFLUCKE, **1902**, 545, MENZEL, **1905**, 1147, DOBBERT, **1908**, 1209, MEYER, **1909**, 341, GÖHRUM, **1910**, 490, 576, 697, 867, OHMER, **1911**, 373, BRENNECKE, **1911**, 458, METZGER, **1911**, 829

Elektrische Zünder. Die elektrischen Fernzunder sind im Grunde genommen die einzigen Vorrichtungen, die den Namen „Zunder" mit Recht verdienen, da mittels ihrer sowohl die Betätigung des Gasabsperrorgans wie die Zundung des Gasstroms bewirkt werden kann Zwar hat man sich anfangs darauf beschrankt, den Gasstrom nur elektrisch zu zünden, das Sperrorgan aber von Hand zu bewegen (KLINKERFUES, *Journ f Gasbel* **1871**, 514, **1872**, 379; *D R P* 12062, BONNEVILLE, *E. P.* 375 [1872]; BATCHELDER, *Journ. f. Gasbel.* **1873**, 501, LISSAJOUX, *Journ. f Gasbel.* **1874**, 725; CLARKE und LEIGH, *D R P* 14676, PRICKEN, *D. R. P* 22663; FEIN, *Journ. f. Gasbel.* **1881**, 8, *Deutsche Bau-Ztg* **1883**, 232; MOLISON, *D R P* 27483, *Journ f.*

Gasbel. **1883**, 423, 696; CLARKE, *D. R. P.* 32458, GIRAUD & NÉE, *Journ. f Gasbel.* **1887**, 133; DIEHL, ebenda **1890**, 422; STEGMEIER und GEYER, *D. R. P* 72746, ebenda **1894**, 214, FRIEDLANDER & Co., ebenda **1904**, 1091); hiervon ist man jedoch vollig abgekommen und bewirkt heute beide Vorgänge nur mittels des elektrischen Stroms. Schon von vornherein haben sich 2 Gruppen elektrischer Zunder herausgebildet. Bei der einen findet die Zündung durch Funken statt (Funkenzunder), bei der andern geschieht sie durch elektrische Erhitzung eines Platindrahts (Glühzünder). Beiden Gruppen ist das gemeinsam, daß die Bewegung des Absperrorgans auf elektromagnetischem Wege erfolgt. Ein Beispiel für einen Funkenzünder ist der Multiplex-Fernzünder; die Glühzünder vertritt der Seneta-Zünder von O. JEIDEL, Berlin.

Literatur: BERTELSMANN, Die Straßenbeleuchtung mit Gas, in BLOCHS Lichttechnik, Munchen und Berlin 1921. — Aufsätze betr Gaszundvorrichtungen GENTZSCH, Selbsttatige und elektrische Gasanzunder *Dinglers polytechn Journ* **291**, 291–296 [1894], **303**, Heft 1–5 [1897]. – HAUSDING, Uber Gasfern- und Selbstzunder *Journ. f. Gasbel* **1896**, 361. – DREHSCHMIDT, Uber Gasfern- und Selbstzünder Ebenda **1898**, 301; Die Gasselbst- und Fernzünder-Ausstellung in Berlin Ebenda **1899**, 737, 776 – WENDT, Elektrische Gasfernzundung. Ebenda **1909**, 97, 367; **1910**, 851.

Acetylen-, Ölgas- und Luftgaslicht.

Acetylenlicht Das Acetylen (s. auch Bd. **I**, 141) besitzt dank seiner Zusammensetzung und seinem endothermischen Charakter einen sehr hohen Heizwert (1 m^3 = 13 554 *kcal*) und infolgedessen eine sehr hohe Verbrennungstemperatur (nach FÉRY 2548°); daher eignet es sich wie kein zweites bekanntes Gas zur Lichterzeugung. Bereits die gewöhnliche Leuchtflamme des Acetylens hat eine so hohe Lichtstärke, daß sie sich noch heute neben dem Steinkohlengasglühlicht behaupten kann, und das Acetylenglühlicht wird an Flachenhelle nur vom Sauerstofflicht übertroffen. Wenn sich das Acetylen nicht einzubürgern vermochte, so liegt das zum Teil auf wirtschaftlichem Gebiet, zum Teil an einigen unangenehmen Eigenschaften dieses Gases. Die Acetylenflamme neigt wegen des hohen Kohlenstoffgehalts stark zum Rußen; die große Reaktionsfähigkeit des Acetylens verursacht Zerfalls- und Polymerisationserscheinungen, die feste Ablagerungen an und in den Brennerköpfen herbeiführen, und die weiten Explosionsgrenzen der Acetylen-Luft-Gemische erschweren den Bau betriebssicherer Blaubrenner. Wegen dieser Eigentumlichkeiten muß das Acetylen anders als Leuchtgas behandelt werden, und seine Brenner weichen in mancher Beziehung von den Leuchtgasbrennern ab.

Acetylenleuchtflammenbrenner. Beim Verbrennen des Acetylens kommt es darauf an, daß der Flamme Luft in genugender Menge zugefuhrt wird, damit sich auf dem Brenner kein Ruß abscheiden kann Gewöhnliche Schnittbrenner, wie sie fur Leuchtgas früher üblich waren, lassen sich nicht benutzen, da sie zu dicke Flammenscheiben liefern und der kugelige Brennerkopf den Luftzutritt hindert Ebensowenig haben sich die Lochbrenner bewahrt, bei denen über kugelige Specksteinkopfe feine Ausstromungsöffnungen derart verteilt waren, daß buschel- oder kammformige Flammen entstanden. Man ist daher zum Bau von Schmetterlingsbrennern übergegangen und verwendet diese z. B. in Fahrradlaternen heute noch Sie sind so eingerichtet, daß 2 feine Gasstrahlen aus weit voneinander liegenden Offnungen unter 90° aufeinanderprallen und dadurch eine Flammenscheibe erzeugen Obgleich diese Scheibe sehr dünn ist und von allen Seiten Luftzutritt hat, verrußen diese Schmetterlingsbrenner doch im Lauf der Zeit.

So günstig die Schnitt- und Schmetterlingsbrenner sind, hat man sie in dieser Form doch des Verrußens wegen verlassen müssen BULLIER hat statt dessen vorgeschlagen, die Brenner so zu bauen, daß das Acetylen durch Injektorwirkung unmittelbar vor dem Verbrennen Luft ansaugt. Brenner dieser Art stammen von BILLWILLER und DOLAN, s Bd I, Abb 80.

Acetylenglühlicht Die unangenehmen Eigenschaften des Acetylens, die Explosivität und die Zersetzlichkeit, machen sich bei der Gluhlichterzeugung noch

starker geltend als bei der freien Flamme Nur dann ist es moglich, betriebssichere Blauflammen zu erzielen, wenn die Brennerrohren sehr kleine Querschnitte haben Dabei muß aber der Injektor recht gut ausgebildet sein, damit eine hinreichende Menge Luft angesaugt wird. Die Mischkammer wird gewohnlich in den Brennerkopf verlegt

Abb. 74 Waggonlampe fur Olgas

VOGEL ermittelte für Acetylenstehlicht bei 15,2 bis 16,7 *l* Gasverbrauch 67 bis 76 *HK*, was einem Verbrauch von 0,21—0,23 *l* fur 1 *HK*-Stunde entspricht Betriebssichere Acetylenhängelichtbrenner scheinen bisher noch nicht gebaut worden zu sein; wahrscheinlich machen sich bei ihnen die unangenehmen Eigenschaften des Acetylens noch starker geltend als beim Stehlicht

Ölgasbrenner Bis vor etwa 20 Jahren ist das Olgas ausschließlich mit leuchtender Flamme im Schnittbrenner gebrannt worden, doch hat heute das Gluhlicht die Leuchtflamme fast vollig verdrangt Das Olgas ist bezüglich seines Luftbedarfs ein Mittelding zwischen Leuchtgas und Acetylen, daher nehmen auch die Olgasgluhlichtbrenner eine Mittelstellung ein Sie bedurfen eines gut ausgebildeten Injektors, also eines engen Brennerrohrs, das sich nach dem Brennerkopf zur Mischkammer erweitert Im ubrigen ahneln sie den Leuchtgasbrennern weit mehr als den Acetylenbrennern, insbesondere stimmen die Brennerkopfe mit denen fur Leuchtgas nahezu uberein Des Olgasbrenners bedient man sich in erster Linie zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen, ferner auch für Seezeichen, wie Leuchttürme, Leuchtbojen u dgl. Da man im Eisenbahnwagen

heute fast nur noch Hängebrenner benutzt, sei als Beispiel für das Olgasglühlicht eine zeitgemäße Waggonlampe (*Bamag*, Berlin) in Abb 74 wiedergegeben. Ihr Brenner läßt die vorerwähnten Eigentümlichkeiten des Ölgaslichts deutlich erkennen.

Luftgasglühlicht Das Luftgas, mit Benzindämpfen beladene Luft, auch als Aerogen-, Benoid-, Kanadol- und Pentairgas bezeichnet, wird nur zur Erzeugung von Gasglühlicht, u. zw. sowohl in Stehlicht- als auch in Hangelichtbrennern benutzt. Diese Brenner stimmen in ihrem Bau mit denjenigen für gewohnliches Leuchtgas völlig überein, die einzige Abweichung besteht darin, daß die Düsenlöcher erheblich weiter und die Luftlöcher der Brennerrohre kleiner als bei den Leuchtgasbrennern sind.

Literatur: BERTELSMANN, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie Bd. II. Stuttgart 1911. – BERTELSMANN, „Hutte", II Bd, S. 910 Berlin 1926 – LUX, Die Beleuchtung mit festen und flussigen Brennstoffen und die Acetylenbeleuchtung, in BLOCHs Lichttechnik München und Berlin 1921 – VOGEL, Handbuch fur Acetylen. Braunschweig 1904 – VOGEL, Das Acetylen. Leipzig 1911.

Die Lichterzeugung mittels flüssiger Brennstoffe.

Das Verbrennen von Flüssigkeiten zum Zweck der Lichterzeugung reicht, wie wir bereits früher sahen, bis weit ins Altertum zurück. Die Rohstoffe, deren man sich damals und bis hinauf ins 19. Jahrhundert bediente, waren hauptsächlich Pflanzenöle, seltener geschmolzene Fette; in allererster Reihe stand das Rüböl, das sogar jetzt noch stellenweise zur Beleuchtung benutzt wird. Im allgemeinen ist jedoch sowohl das Rüböl als auch sein Nebenbuhler aus dem Anfang des vorigen Jahrhunderts, das Solaröl, als Beleuchtungsmittel vom Petroleum verdrängt worden. Neben diesem finden wir heute noch als flüssige Leuchtstoffe das Benzin, den Spiritus und in neuester Zeit das Benzol.

Die Lichterzeugung aus Petroleum und aus Benzin nimmt man hauptsächlich derart vor, daß man den Brennstoff mit Dochten ansaugt und ihn dann mit leuchtender, nichtrußender Flamme verbrennt. Das Petroleum- und Benzinglühlicht steht hinter den Leuchtflammenbrennern an Verbreitung noch außerordentlich zurück Spiritus und Benzol werden dagegen ausschließlich als Glühlicht gebrannt, zwar hat LUDERSDORF 1834 versucht, sog Leuchtspiritus, ein Gemisch von 1 Raumteil Terpentinöl mit 4 Raumteilen Spiritus, als Leuchtstoff einzuführen, doch blieb das ohne Erfolg. Erst die Erfindung des Gasglühlichts hat es ermöglicht, den Spiritus zur Lichterzeugung zu benutzen.

Leuchtflammenlampen. Die an einen guten Leuchtflammenbrenner zu stellenden Forderungen gipfeln darin, daß dem Verbrennungsherde Leuchtstoff und Luft in derart ausreichendem Maße zugeführt werden, daß eine möglichst große, nichtrußende Leuchtflamme entsteht und daß eine nennenswerte Erwarmung oder gar eine Entzundung des Leuchtstoffvorrats ausgeschlossen ist Die Mittel, diesen Forderungen gerecht zu werden, wechseln mit der Art des Leuchtstoffs. Am einfachsten sind sie bei der Rüböllampe, man braucht das Ol nur mit einem lose gedrehten Baumwollfaden anzusaugen und kann es dann wenige Millimeter uber der Olfläche schon verbrennen, da das Ol in größerer Menge äußerst schwer entzündlich ist Der Verbrennungsherd läßt sich aber auch gar nicht weit vom Vorratsbehalter entfernen wegen der großen Zähflussigkeit des Ols Die Antiklampe der Griechen und Römer sowie die noch heute gebrauchlichen Ruböllampen sind daher flach gebaut. Unmittelbar an den Olbehälter schließt das kurze, schragliegende Dochtrohr an, so daß das Öl durch die Capillarkraft des Dochts nur wenige Zentimeter (3—5) gehoben zu werden braucht Als Docht benutzt man ein Bündel lose zusammengedrehter, dicker Baumwollfaden Die Flamme der Rubollampe darf nur klein sein, da sie sonst leicht rußt Ihre Lichtstarke beträgt 1—2 *HK*. Das Rübol zersetzt sich unter dem Einfluß der Flammenwarme und scheidet am Dochtende kohlige Stoffe ab, die zeitweilig durch Abschneiden entfernt werden müssen Diesen Ubelstand kann man durch Mischen des Öls mit etwa 10% Petroleum

verringern, auch erhoht man dadurch die Lichtstärke nicht unwesentlich, doch muß man dann die Lampe mit einem kurzen Glaszylinder versehen Die einfache Rüböllampe wird in Werkstätten und Fabriken, bei Schachtarbeiten u dgl. benutzt, wo es darauf ankommt, einen schwer entzündlichen Leuchtstoff zu haben, der bei Beschädigung des Olbehälters nicht Feuer fängt. Mischungen von Rüböl und Petroleum brennt man vielfach in Wagen- und Fahrradlaternen, Warnungslampen an Baugruben u. s. w

Mittels des Petroleums lassen sich weit hohere Lichtstärken, nämlich 10—30 *HK* erzielen; doch muß man der leichteren Entzündlichkeit des Leuchtstoffs wegen den Verbrennungsherd viel weiter von dem Vorratsbehalter entfernen, was sich auch infolge der Leichtflüssigkeit des Petroleums leicht ausführen läßt. Saughöhen von 10—20 *cm* sind bei Petroleumlampen nichts Seltenes. Als Docht dient allgemein ein ziemlich festes Baumwollgewebe, das in Bandform auf den Markt kommt. Dem Brenner gibt man nach ARGANDS Vorschlag (s S. 163) die Gestalt einer Röhre, versieht ihn einige Zentimeter unterhalb des Randes mit einem 3eckigen Lufteinlaß und setzt ihn in einen durchbrochenen Metallkorb mit Zylindergalerie ein, so daß von innen und von außen Luft zu der ringformigen Flamme treten kann. Der Glaszylinder ist unten gekröpft und umso länger, je größer die Flamme ist. Bei Verwendung russischen Petroleums wird er an der Kröpfung noch eingeschnürt, damit die Außenluft scharf in die Flamme hineingeblasen werde. Der gewohnliche Petroleumbrenner hat 8—12 *HK* Lichtstärke Zur Erzielung höherer Lichtstärken muß man in den Brenner eine Flammenscheibe einsetzen, die die Flamme nach außen drückt und sie zwingt, Kugelschalenform anzunehmen. Der Zylinder muß dann ausgebaucht werden, um sich der Flammenform anzupassen Hierdurch kann man großere Petroleummengen rußfrei verbrennen und Lichtstärken bis zu 40 *HK* erzeugen. Der Petroleumverbrauch beträgt dann stundlich etwa 120 *g*, also 2,86 *g* für 1 *HK*.

Benzinlampen sind in ihrem Bau der Hefnerlampe (S 166) sehr ähnlich und besitzen wie diese einen gewebten Volldocht. Ihre Lichtstarke beträgt 1—2 *HK* Sie werden hauptsachlich als Sicherheitslampen in Kohlenbergwerken u dgl angewendet. Man umgibt die Flamme mit einem weiten Glaszylinder aus starkem Glas, der auf den Verbrennungsvorgang ohne Einfluß ist, und schließt die Lampen oben durch eine doppelte feinmaschige Drahthaube ab Die Zundung geschieht mit Zündsätzen, die durch ein von außen her zu betatigendes Schlagwerk entzündet werden. Die Lampen sind verriegelt und lassen sich nur mittels eines starken Magneten öffnen Dochtlose Benzinlampen werden vielfach zur Beleuchtung im Freien für Jahrmarktsbuden, Straßenarbeiten u. s w benutzt Bei ihnen liegt der Brennstoffbehalter hoher als der Brenner Das Benzin fließt letzterem durch ein Rohr zu, wird durch die Flammenwarme verdampft und strömt durch einen Schnittbrenner aus. Auch das Petroleum wendet man manchmal in ahnlicher Weise an. Es wird unter einen Druck von mehreren *Atm* gesetzt und durch Ausströmen aus einer Düse zerstäubt Die Staubflamme brennt rußfrei und hell, flackert aber und verursacht viel Geräusch

Glühlichtlampen. Zur Erzeugung von Glühlicht ist eine gut entleuchtete Blauflamme Vorbedingung, und um diese zu erzielen, muß man den Brennstoff vor der Verbrennung mit Luft mischen Das setzt aber wiederum voraus, daß der Brennstoff Gasform besitze Man muß mithin, um mittels flussiger Leuchtstoffe Glühlicht zu erzeugen, die Flüssigkeiten zunachst verdampfen und den Dampf in üblicher Weise mit Luft gemischt verbrennen. Hieraus ergibt sich von selbst, daß man schwere Ole, besonders Pflanzenole, die nicht unzersetzt destillierbar sind, zur Glühlichterzeugung nicht verwenden kann, und daß andererseits ein Leuchtstoff unter sonst gleichen Umständen umso geeigneter fur den vorliegenden Zweck ist, je leichter er sich verdampfen läßt. Der Bau der Glühlichtlampen für flüssige

Leuchtstoffe, der „Dampfglühlichtlampen", bietet jedoch in allen Fällen, auch beim leichtest verdampfbaren Leuchtstoff, stets größere Schwierigkeiten als der von Gasglühlichtbrennern, weil man alle an letztere zu stellenden Forderungen auch beim Dampfglühlicht erfüllen und überdies noch für eine wirtschaftliche, gleichmäßige Verdampfung des Leuchtstoffs sorgen muß

Diese unbedingt notwendige Verdampfung hat man früher mehrfach durch besondere Heizflammen ausgeführt; doch liegt der Gedanke, sie mittels der Abwärme des Glühlichtbrenners selbst zu bewirken, gar zu nahe, als daß man nicht von Anfang an bestrebt gewesen wäre, ihn in die Praxis umzusetzen. Wird doch nur ein ganz bescheidener Teil der bei der Verbrennung entwickelten Energie in Licht umgesetzt! Und der Heizwert der in Frage kommenden Leuchtstoffe reicht zur Verdampfung sicherlich aus; das zeigt folgende kleine Zusammenstellung:

	Unterer Heizwert für 1 *kg*	*Kp*	Verdampfungswärme für 1 *kg*
Spiritus, 95%	6 014 *kcal*	78°	245 *kcal*
Benzol	9 600 „	81°	93 „
Benzin .	10 200 „	30–80°	74 „
Petroleum . . .	10 500 „	150–300°	130–190 „

Der Spiritus liefert also beim Verbrennen etwa das 50fache, die übrigen Leuchtstoffe etwa das 100fache der zur Verdampfung erforderlichen Wärme. Zur Übertragung der Verbrennungswärme auf die zu verdampfende Flüssigkeit bedient man sich je nach der Art der Flüssigkeitszubringung verschiedener Verfahren. Wird der Brennstoff durch die Saugkraft eines Dochts gehoben, so entnimmt man die Wärme unmittelbar der Flamme und führt sie durch gutleitende Metallstäbe der Flüssigkeit am Dochtende zu. Diese Wirkung unterstützt man nicht selten noch durch die strahlende Wärme der Flamme. Fließt der Brennstoff jedoch aus einem höherliegenden Gefäß unter eigenem Druck in den Verdampfer oder preßt man ihn durch Luft oder Kohlensäuredruck dem Verdampfer zu, so bringt man letzteren über dem Brenner an und heizt ihn mit den heißen Flammengasen.

Spiritusglühlichtlampen Ein treffendes Beispiel für die Verdampfung durch Wärmerückleitung mittels gutleitender Metallteile ist der Spiritusdochtbrenner für Stehlicht, der zugleich die älteste Form des Dampfglühlichts darstellt. In seiner heutigen Gestalt ist er in Abb 75 wiedergegeben (Rusticusbrenner von EHRICH & GRAETZ, Berlin).

Der in der Abbildung nicht gezeichnete Docht ruht unbeweglich zwischen dem inneren Dochtrohr *1* und dem äußeren *2*, taucht mit seinem unteren Ende in das Spiritusgefäß, auf das der Brenner aufgeschraubt wird, und endigt oben in der Verdampferkammer *3*, die mit einer gelochten Platte abgedeckt ist Auf das äußere Dochtrohr *2* ist ein kräftiger Messingkörper aufgeschraubt, der die Düse *4* und einen seitlichen, in der Zeichnung nicht sichtbaren Einschraubstift zum Löschen der Lampe trägt. Das aus starkem Kupferblech hergestellte Brennerrohr *5* mit den Luftlöchern *6* sitzt auf dem Düsenkörper auf und ragt mit seinem geschlossenen Oberteil in die Flamme hinein.

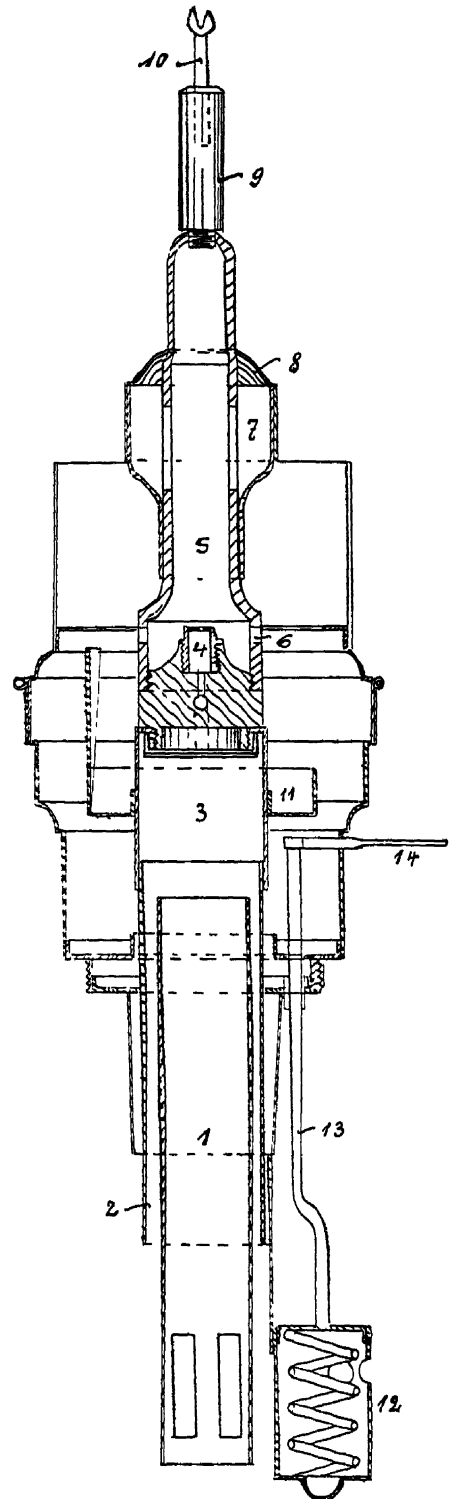



Abb. 75. Spiritusdochtbrenner

Es mündet mit seitlichen Schlitzen in den Brennerkopf *7*, der mit einer geschlitzten Kappe *8* abgedeckt ist. Auf das Brennerrohr ist ein kräftiger Kupferstift *9* aufgeschraubt, und dieser trägt den kurzen Magnesiastift *10*, den Glühkörperhalter. Der Verdampferraum *3* ist von einer Anheizschale *11* umgeben, in die man durch die kleine Pumpe *12* mittels des Gestänges *13*, *14* Spiritus einpumpen kann. Dieser Spiritus wird entzündet und heizt den Verdampfer *3*. Die in letzterem entstehenden Dämpfe strömen durch die Düse *4* in das Brennerrohr *5*, saugen durch die Luftlöcher *6* Luft an und strömen, mit dieser gemischt, in den Brennerkopf *7*, um sich beim Austritt aus dem Sieb *8* an der Anheizflamme zu entzünden. Durch den Kupferstift *9* und das kupferne Brennerrohr *5* wird ein Teil der Verbrennungswärme zum Verdampfer *3* zurückgeleitet und heizt diesen, nachdem die Anheizflamme erloschen ist, so stark, daß die zum Betrieb nötige Spiritusdampfmenge stets zur Verfügung steht. Zum Löschen sperrt man die Düse mittels des Einschraubstifts ab, die Flamme erlischt sofort, und die noch vorhandenen Spiritusdämpfe kehren in den Vorratsbehälter zurück, wo sie sich wieder verdichten. Der Glühkörper stimmt mit den Körpern für C-Brenner überein, doch ist er dünner im Garn. Die Lampe liefert etwa 40 *HK* bei einem Spiritusverbrauch von ungefähr 92 *g* in der Stunde.

Dochtlampen leiden unter dem Übelstande, daß der Docht, auch wenn er noch so locker ist, allmählich verharzt und daß hierdurch die Saugkraft erheblich vermindert wird. Aus diesem Grunde vermeidet man den Docht gern und läßt den Spiritus lieber zufließen. Zu dem Zweck muß man den Spiritusbehälter höher als den Brenner legen, ist dann aber, wie bereits früher bemerkt, imstande, die Abgaswärme auszunutzen, und braucht die Flamme nicht zu stören, denn man kann den Vergaser über die Flamme legen. Solche Lampen sind sowohl für stehendes wie für hängendes Licht gebaut worden.

P e t r o l e u m g l ü h l i c h t l a m p e n. Auch beim Petroleum kennen wir als ältesten Vertreter die Stehlichtdochtlampe. Sie weicht jedoch von der entsprechenden Spirituslampe ganz erheblich ab. Der Grund dafür liegt in der viel höheren Siedetemperatur des Brennstoffs. Wollte man den Petroleumbrenner so hoch beheizen, daß man einen kleinen Dampfvorrat halten und den Dampf aus einer Düse austreten lassen könnte, so wäre der Docht binnen kurzem völlig zerstört und die Behandlung der Lampe fast unmöglich gemacht. Auch dürfte man es der Explosionsgefahr wegen nicht wagen, den Brenner innerhalb der Saughöhe des Dochts auf 200° und mehr zu erhitzen. Daher hat man einen anderen Weg zur Lösung der Aufgabe eingeschlagen. Man bringt in den Bereich der Flamme Metallteile, die das Dochtende bestrahlen und dadurch das Petroleum in kleinen Mengen verdampfen, gleichzeitig saugt man mittels eines hohen Glaszylinders Luft, die sich an den erhitzten Metallteilen vorwärmt, von innen und außen in die ringförmige Flamme hinein und erzielt hierdurch eine blaubrennende, nichtleuchtende Flamme. Solche Lampen liefern etwa 70 *HK* und verbrauchen stündlich 50—55 *g* Petroleum. Sie besitzen nicht die Betriebssicherheit der Spirituslampen, sondern neigen manchmal zum Rußen, besonders wenn sie nicht tadellos sauber gehalten werden oder ihr Docht nicht ganz gerade abgeschnitten ist.

Es ist daher begreiflich, daß man sich beim Petroleum besonders bemüht hat, dochtlose Lampen zu bauen, umsomehr, da dem Petroleum als Leuchtstoff eine weit größere Bedeutung zukommt als dem Spiritus. Bei dem Bau der dochtlosen Petroleumlampen hat jedoch, vielleicht der Not gehorchend, das Bestreben vorgewaltet, Starklichtquellen zu schaffen. Die kleinste bekannte Lampe dieser Art, eine Tischlampe für Stehlicht (Washingtonlampe), war für 250 *HK* Lichtstärke bestimmt, scheint sich aber ihres Geräusches wegen nicht eingebürgert zu haben. Meistens baut man die Lampen für Lichtstärken von 500 *HK* aufwärts, und der Grund hierfür liegt vermutlich darin, daß sich die für kleine Lichtstärken erforderlichen, sehr eng gebohrten Düsen außerordentlich leicht verstopfen.

Der Grundzug der d o c h t l o s e n Petroleumlampen deckt sich mit dem der entsprechenden Spirituslampen. Auch bei ihnen liegt der Vergaser über dem Brenner im Wege der heißen Abgase, und der entströmende Dampf wird von dort durch eine Rohrleitung zur Düse geführt. Anfänglich ließ man das Petroleum jedoch nicht wie den Spiritus dem Vergaser unter seinem hydrostatischen Druck zufließen, sondern preßte es unter mehreren Atmosphären Druck in den Vergaser.

Bei den ersten Lampen dieser Art befand sich der Ölbehälter unmittelbar unter dem (Stehlicht-)Brenner, später trennte man ihn davon, stellte ihn für sich, gegebenenfalls in weiter Entfernung von der Lampe auf und leitete der letzteren das Petroleum durch eine dünne Druckleitung aus Messing zu.

Benzin- und Benzolglühlichtlampen. Das Benzin (Benzol) steht in bezug auf unser Thema dem Spiritus näher als dem Petroleum, da es einen niedrigen *Kp* und eine hohe Dampfspannung besitzt. Seine Verdampfungswärme ist fast gleich der Hälfte, sein Heizwert beinahe gleich dem Doppelten der entsprechenden Werte des Spiritus, so daß man es mit Leichtigkeit zur Glühlichterzeugung benutzen kann, u. zw. in allen Fällen unter Anwendung von Düsen.

Literatur: BERTELSMANN, „Hütte", II. Bd., S. 908, Berlin **1926** – LUX, Die Beleuchtung mit festen und flüssigen Brennstoffen und die Acetylenbeleuchtung, in BLOCHS Lichttechnik. München und Berlin **1921**. *W. Bertelsmann* und *F. Schuster*.

Beleuchtung, elektrische. Zur Erzeugung elektrischen Lichts wurden bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts nur die Reinkohlen-Bogenlampen und die Kohlenfaden-Glühlampen benutzt. Der elektrische Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden wurde bereits Anfang des 19. Jahrhunderts durch DAVY entdeckt. Die praktische Anwendung der Kohlenbogenlampe in größerem Umfange beginnt mit der JABLOCHKOFFschen Kerze (1876) und der Differentiallampe von v. HEFNER-ALTENECK (1879). Die weitere Entwicklung der Bogenlampe führte erst in den Neunzigerjahren zu grundlegenden Verbesserungen. Durch teilweisen Luftabschluß (Dauerbrandlampe von JANDUS) wurde die Brenndauer der Kohlen verlängert. Andererseits wurde durch Verwendung von leuchtsalzgetränkten Kohlen (BREMER 1899) die Lichtausbeute auf das 3–4fache gesteigert. Während die Verwendung dieser sog. Effektkohlen sich zunächst auf die ohne Luftabschluß brennenden Bogenlampen mit kurzer Brenndauer beschränkte, gelang es 1910 JANDUS und auf anderem Wege CARBONE, die Effektkohlen unter annäherndem Luftabschluß brennen zu lassen. Hierdurch wurde die Brenndauer bei unverminderter Lichtausbeute auf das 3–4fache erhöht. Im Laufe der letzten 10 Jahre wurden die Bogenlampen durch die bedeutende Verbesserung und Vervollkommnung der Glühlampen stark zurückgedrängt. Ihr Gebrauch beschränkt sich heute auf nicht sehr umfangreiche Anwendung der Dauerbrand-Bogenlampe mit Effektkohlen zur Beleuchtung im Freien und auf die Verwendung der Dauerbrand-Bogenlampe mit Reinkohlen für technische Zwecke. Ferner kommen noch Spezialbogenlampen für Scheinwerfer und Projektionsapparate in umfangreichem Maße zur Verwendung.

Neben den Bogenlampen mit Kohlenelektroden haben die von STEINMETZ ausgebildeten Lampen mit Magnetitelektroden seit 1906 in Amerika Verbreitung gefunden, sind inzwischen aber ebenfalls meist durch Glühlampen ersetzt. Lampen mit sehr langen Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden verwerten den erstmals 1896 von ARONS näher untersuchten Quecksilberlichtbogen in luftleerem Raume. Sie werden für photographische Aufnahmezwecke benutzt und haben außerdem in Gestalt der Quarz-Quecksilberlampen für medizinische Zwecke große Bedeutung erlangt. Das zuerst 1903 von MOORE eingeführte Hochspannungs-Röhrenlicht ist für Lichtreklame vielfach in Aufnahme gekommen.

Für allgemeine Beleuchtungszwecke ist heute in ganz überwiegendem Maße die Metalldrahtglühlampe besonders in ihrer neuesten Ausführungsform als Gasfüllungslampe an die Stelle aller anderen Lichtquellen getreten, sie hat sich auch schon auf vielen Sondergebieten eingeführt. Über die geschichtliche Entwicklung der Glühlampe s. den Abschnitt Glühlampen.

Im folgenden werden die verschiedenen Lampenarten und ihre Eigenschaften beschrieben.

A. Bogenlampen.

Allen Bogenlampen gemeinsam ist die Erzeugung eines Lichtbogens zwischen 2 Elektroden, die meist aus Kohlen und in besonderen Fällen aus Metall oder

Metalloxyden bestehen. Zur Ausbildung des Lichtbogens werden die Elektroden in Berührung gebracht und dann wieder bis auf einen bestimmten Abstand auseinandergezogen. Hierzu, sowie zum Nachschub der allmählich abbrennenden Elektroden dient ein Regelwerk, dessen Ausbildung sich nach der Stromart, Gleich- oder Wechselstrom, richtet. Die Kohlenstifte werden in den Bogenlampen entweder senkrechtstehend übereinander oder schrägstehend nebeneinander angeordnet. Die Spannung am Lichtbogen der Bogenlampen beträgt im allgemeinen etwa 40—50 *V*. Infolgedessen werden bei den üblichen Gebrauchsspannungen von 110 *V* je 2 Lampen und bei 220 *V* 4—5 Lampen hintereinander in einen Stromkreis geschaltet (Abb. 76). Die in einem Stromkreis hintereinandergeschalteten Lampen können immer nur gleichzeitig brennen und erlöschen auch gleichzeitig, sofern nicht für sie besondere Ersatzwiderstände vorgesehen sind.

Um das Auftreten zu hoher Stromstärke beim Einschalten der Bogenlampen zu verhüten und zu starke Lichtschwankungen während des Brennens zu vermeiden, wird in jedem Bogenlampenstromkreis ein Vorschaltwiderstand (Abb. 77)

Abb. 76. Schaltung von Bogenlampen ($e_1 - e_4$) mit Vorschaltwiderstand *W*

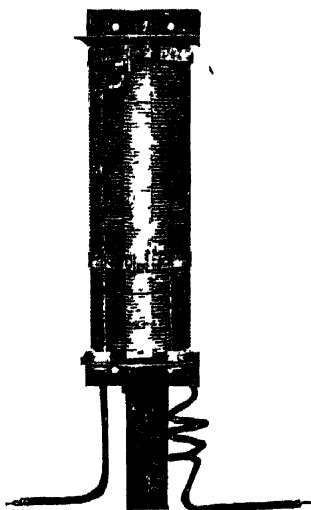



Abb. 77 Vorschaltwiderstand für Bogenlampen

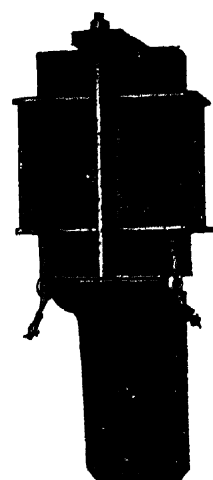



Abb. 78 Vorschaltdrosselspule für Bogenlampen

eingeschaltet. Er ist regelbar eingerichtet, um mit ihm die Stromstärke der Lampe richtig einstellen zu können. Bei Wechselstrombetrieb kann an Stelle eines Widerstandes eine Vorschaltdrosselspule (Abb 78) treten, die mit geringerem Energieverlust arbeitet.

Die Lichtausbeute der mit Wechselstrom gespeisten Bogenlampen ist meist erheblich niedriger als bei Gleichstrombetrieb Die Lichtstärke der Bogenlampen wurde früher meist als mittlere Lichtstärke für die untere Raumhälfte (mittlere hemisphärische Lichtstärke) in Hefnerkerzen (*HK*) angegeben. Soweit alles Licht in die untere Raumhälfte ausgestrahlt wird, was bei der Mehrzahl der Bogenlampen der Fall ist, ergibt das 6,3fache dieses Lichtstärkenwertes den heute für alle Lichtquellen anzugebenden Gesamtlichtstrom in Lumen (*Lm*) Die Lichtausbeute in Lumen pro Watt (*Lm/W*) wird erhalten, wenn man die Zahl 6,3 durch den früher in Watt pro Kerze angegebenen spezifischen Effektverbrauch dividiert Bei der Angabe der Lichtausbeute ist der Verlust im Vorschaltwiderstand in den Verbrauch der Lampe mit einzubeziehen.

Die nachstehende Übersicht über die verschiedenen Bogenlampenarten beschränkt sich auf die Typen, die heute noch im Gebrauch zu finden sind.

I. Bogenlampen mit Reinkohlen.

1. Offene Bogenlampen mit Reinkohlen. Diese früher für Stromstärken von 2—20 *Amp.* hergestellten Lampen werden heute für allgemeine Beleuchtungszwecke nicht mehr benutzt. Die Lichtausbeute der Lampen erreicht 6—12 *Lm/W* bei Gleichstrom und 4—6 *Lm/W* bei Wechselstrom Die Brenndauer für ein Kohlenpaar beträgt je nach der Länge der Kohlenstifte etwa 10—18^h.

Für Scheinwerfer und für Projektionsapparate zum Betrieb von Kinotheatern werden die offenen Reinkohlen-Bogenlampen auch heute noch viel benutzt. Hier gelangen Bogenlampen für Stromstärken von 2 bis zu 200 *Amp.* zur Anwendung

2. Geschlossene Bogenlampen mit Reinkohlen. Brennt der Lichtbogen der Reinkohlen-Bogenlampe nicht in freier Luft, sondern ist er durch eine Klarglasglocke annähernd luftdicht abgeschlossen, so wird der Abbrand der Kohlen stark herabgesetzt. Hierdurch wird die Brenndauer für 1 Kohlenpaar auf 100—300^h erhöht, gleichzeitig aber auch die Lichtausbeute auf etwa 4—8 *Lm/W* bei Gleichstrom und etwa 2,5—3,5 *Lm/W* bei Wechselstrom herabgesetzt. Die Lichtbogenspannung kann bei diesen Lampen bis auf 150 *V* gesteigert werden. Infolgedessen werden sie in Einzelschaltung bei 110 *V* und auch bei 220 *V* benutzt. Infolge der großen Länge ihres Lichtbogens strahlen diese Lampen viel mehr bläulichviolettes Licht aus als die offenen Reinkohlen-Bogenlampen. Dieses Licht ist für alle photographischen Prozesse sehr wirksam, und infolgedessen werden diese sog. Dauerbrand-Bogenlampen (Abb. 79 und 80) vielfach für photographische und besonders für Lichtpauszwecke benutzt. Die Lampen erreichen etwa die 8—10fache photographische Wirksamkeit der Reinkohlenlampen und des Tageslichts. Für die Herstellung von Lichtpausen benötigen sie bei gleichem Energieverbrauch nur etwa den 6. Teil der Belichtungszeit wie bei Verwendung von offenen Bogenlampen. Sie übertreffen in dieser Hinsicht alle anderen Arten von künstlichem Licht. Die Lampen werden zu Belichtungszwecken für Stromstärken von 8—15 *Amp* hergestellt.

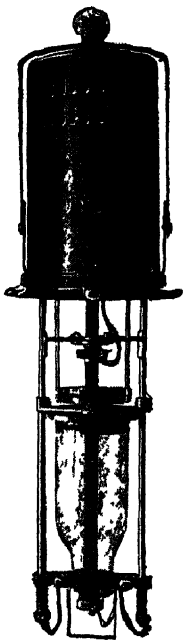



Abb. 79. Dauerbrand-Bogenlampe[1]

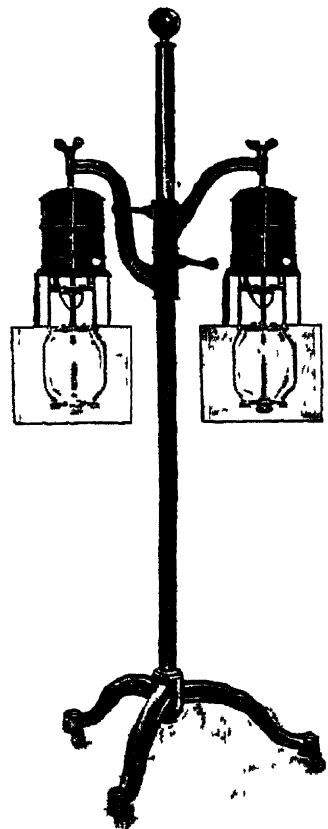



Abb. 80. Dauerbrand-Bogenlampe mit Stativ.

II Bogenlampen mit Effektkohlen

1. Offene Bogenlampen mit Effektkohlen. Durch Verwendung leuchtsalzgetränkter Effektkohlen an Stelle der Reinkohlen wurde eine Erhöhung der Lichtausbeute der offenen Bogenlampen auf 25—35 *Lm/W* bei Gleichstrom und 15—25 *Lm/W* bei Wechselstrom erreicht (*Elektrotechn. Ztschr* **21**, 546 [1900]; **23**, 702 [1902), **24**, 167 [1903]; **30**, 1055, 1079 [1909]). Über die Herstellung der Effektkohlen s elektrische Kohlen.

Die offenen Bogenlampen mit Effektkohlen wurden für Stromstärken für 6—20 *Amp.* hergestellt. Ihre Brenndauer ist ungefähr dieselbe wie bei den offenen

[1] Die Abbildungen 79 und 81 wurden von der KÖRTING & MATHIESEN A.-G., Leipzig, freundlichst zur Verfügung gestellt

Reinkohlen-Bogenlampen. Sie werden heute für allgemeine Beleuchtungszwecke nicht mehr angewendet

Dagegen wurde neuerdings von BECK und in Amerika von SPERRY die Effektkohle für Scheinwerfer benutzt und durch starke Überlastung der Kohle eine sehr bedeutende Erhöhung der Flächenhelligkeit des Lichtbogens und damit auch der Lichtstärke des Scheinwerfers erzielt (*Elektrotechn. Ztschr* **37**, 598 [1916]; **38**, 609 [1917]; **39**, 388 [1918]; **42**, 993, 1315, [1921]; **43**, 232 [1922]).

2. Geschlossene Bogenlampen mit Effektkohlen Durch besondere Ausbildung der Form der Abschlußglocke und mit Verwendung der sog. Homogen-Effektkohlen gelang es, die leuchtsalzgetränkten Kohlen auch unter Luftabschluß brennen zu lassen und die Brenndauer fur 1 Kohlenpaar auf 60—120 Brennstunden zu erhöhen (*Elektrotechn Ztschr.* **29**, 344 [1908], **31**, 918, 963 [1910]; **47**, 1445 [1926]) Die konische Form der möglichst luftdicht an das Gehäuse angepreßten Glocke führt eine starke Erhitzung der hauptsächlich von der Lichtausstrahlung getroffenen Teile herbei, und hierdurch wird ein Absetzen der Rückstände der verdampften Leuchtsalze auf diesen Glockenteilen vermieden. In dem unteren Teile der Glocke und in einem über ihr befindlichen Behalter konnen sich die Rückstände ansammeln, ohne die Lichtausstrahlung zu behindern

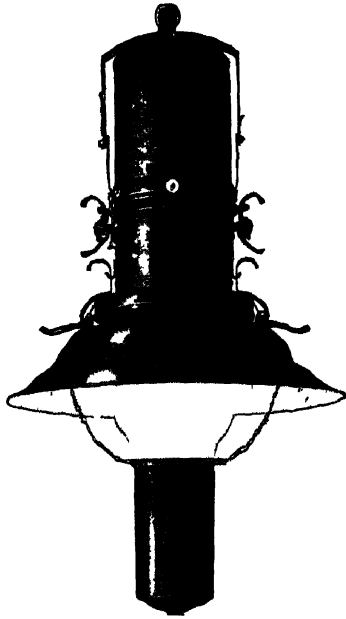



Abb 81. Dia-Carbone-Lampe.

Die Lichtausbeute dieser Lampen erreicht 20–30 *Lm/W* bei Gleichstrom und 18—25 *Lm/W* bei Wechselstrom. Die Lampen werden unter der Bezeichnung „Dia-Carbone-Bogenlampen" (Abb. 81) von der KÖRTING & MATHIESEN A-G. hergestellt und sind auch heute noch für Straßenbeleuchtungszwecke in Anwendung

III Bogenlampen mit Metallelektroden

1. Magnetitlampen In der Magnetitbogenlampe (*Elektrotechn Ztschr.* **25**, 771 [1904], **31**, 298 [1910], **35**, 92 [1915]) wird als negative Elektrode ein Stab benutzt, der im Innern eines dünnen Metallmantels gepreßten, pulverförmigen Magnetit (Eisenoxyduloxyd) und Titandioxyd enthält Als positive Elektrode dient ein Kupferblock, der vom Lichtbogen nur wenig angegriffen wird Die Brenndauer der Magnetitelektrode erreicht 100—200^h. Die Lichtausbeute beläuft sich auf etwa 15—18 *Lm/W* Die Farbe des Lichts ist glänzend weiß und ähnlich dem Sonnenlicht Die Magnetitbogenlampen haben in Amerika früher große Verbreitung gefunden. In Europa haben sie sich dagegen kaum eingeführt

2 Wolframbogenlampen Bei der Wolframbogenlampe (Pointolytelampe, Osram-Punktlichtlampe) bildet sich der Lichtbogen zwischen 2 kugel- oder plattenförmigen Elektroden aus Wolframmetall im Innern einer mit einem indifferenten Gas gefüllten Glasglocke; ein Abbrand kommt deshalb nicht in Frage (*Elektrotechn. Ztschr.* **39**, 8 [1918], **41**, 240, 378 [1920], **43**, 1284 [1922]; **46**, 425, [1925]) Die Zundung des Lichtbogens erfolgt entweder durch Berührung und selbsttätige Wiedertrennung der Elektroden oder bei Wechselstrom auch durch Auftreten einer Glimmentladung in dem Füllgas Die Lampen werden für Stromstärken von 2—7,5 *Amp.* für Gleichstrom und fur Wechselstrom (in Deutschland von der OSRAM G. M. B. H) hergestellt (Abb. 82). Die Lampenspannung beträgt etwa 55 *V.* Die Lampen mussen mit einem

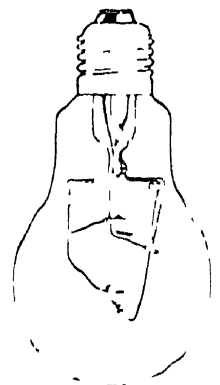



Abb. 82 Wolframbogenlampe.

Vorschaltwiderstand an die normale Betriebsspannung angeschlossen werden. Die Lichtausbeute der Wolframbogenlampen beläuft sich auf etwa 15—25 *Lm/W* ohne Berücksichtigung des Vorschaltwiderstandes Der Gesamtlichtstrom liegt je nach der Stromart und Stromstarke zwischen 500 und 10 000 *Lm*. Wegen ihrer verhältnismäßig hohen und über den recht kleinen Leuchtkörper gleichmäßig verteilten Leuchtdichte von etwa 15—25 HK/mm^2 sind die Wolframbogenlampen besonders fur Mikroprojektionszwecke geeignet; hier erweist sich auch der Wegfall des Nachregulierens und der störenden Lichtschwankungen als Vorteil. Die Lebensdauer der Lampen beträgt ungefähr 150—300^h.

3. Quecksilberlampen. Die Quecksilberdampflampe (*Elektrotechn. Ztschr.* **23,** 492 [1902]; **25,** 1102 [1904], **26,** 1182 [1905]; **28,** 599, 651, 753 [1907]; **31,** 929 [1910]) beruht auf der Bildung eines Lichtbogens zwischen Elektroden aus Quecksilber im luftleeren Raume. Erstmals 1896 von ARONS näher untersucht, wurde der Quecksilberlichtbogen im Jahre 1900 in Amerika durch COOPER-HEWITT

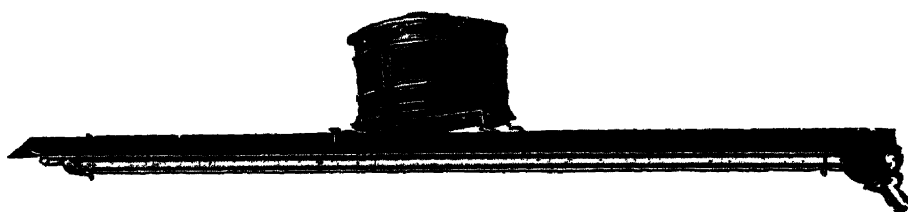



Abb. 83. Quecksilberdampflampe.

zu einer Lampe für den technischen Gebrauch ausgebildet (Abb. 83). Bei Verwendung von Röhren aus gewöhnlichem Glase werden die Lampen für Stromstärken von 3,5—15 *Amp.* und Spannungen von 40 oder 80 *V* hergestellt. Die Zündung des Lichtbogens erfolgt durch Kippen der Röhre oder mit einer selbsttätig wirkenden Vorrichtung. Die Lichtausbeute der Lampen erreicht etwa 12 bis 18 *Lm/W*. Der Gesamtlichtstrom beträgt 2500—25 000 *Lm* Die Lebensdauer der Lampe belauft sich auf etwa 2000^h. Sie wird für Gleichstrom und Wechselstrom hergestellt von der WESTINGHOUSE-COOPER HEWITT G. M. B H., Berlin Wegen ihrer auffallend grünen Lichtfarbe und dem Mangel an roten Strahlen kommt die Lampe für Beleuchtungszwecke nicht in Frage, sie wird dagegen für Kinoaufnahmezwecke wegen ihrer photographischen Wirksamkeit und der großen Ausdehnung der leuchtenden Fläche häufig benutzt

Bei der von KÜCH eingeführten Verwendung von Röhren aus reinem, durchsichtigem Quarz kann der Quecksilberlichtbogen auf erhöhte Temperatur und Lampenspannung gebracht und auf einen recht kleinen Raum zusammengedrangt werden. Die Quarz-Quecksilberlampe (*Elektrotechn Ztschr.* **28,** 932 [1907], **30** 395 [1909], **33,** 678 [1912]; **35,** 798 [1914], **46,** 1185 [1925]) enthält eine mit Quecksilber gefüllte, gebogene Quarzröhre von 6—15 *cm* Länge (Abb. 84). Die beiden Quecksilberelektroden werden durch Kippen miteinander in Berührung gebracht. Die Lampe wird mittels Vorschaltwiderstands an die normale Betriebsspannung angeschlossen. Die Spannung an der Leuchtröhre beträgt 80—160 *V*. Bei Stromstarken von 2,5—4 *Amp.*

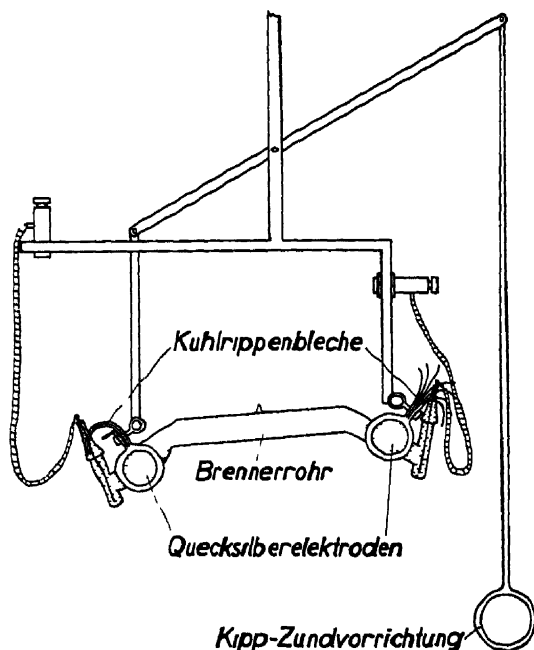



Abb. 84 Quarz-Quecksilberlampe.

wird eine Lichtausbeute von 20—25 *Lm/W* erreicht. Der Gesamtlichtstrom beträgt 6000—20 000 *Lm*. Die Lebensdauer eines Brenners erreicht etwa 800—1000^h. Die Quarzlampe ist vorzugsweise für Gleichstrom von 220 *V* Spannung geeignet, kann aber auch für 110 *V* Gleichstrom und für Wechselstrom hergestellt werden; jedoch ist dann die Lichtausbeute weniger günstig. Das Licht der Quarzlampe enthält eine geringe Menge roter Strahlen, ist aber auch noch auffallend grün.

Für Beleuchtungszwecke wird die Quarzlampe heute kaum mehr angewendet, dagegen hat die in Deutschland von der QUARZLAMPEN G. M B H in Hanau hergestellte Lampe wegen ihres großen Reichtums an ultravioletten Strahlen für medizinische Bestrahlungszwecke sehr ausgedehnte Anwendung gefunden (künstliche Hohensonne). Auch wird sie aus demselben Grunde zur Bestrahlung von Flüssigkeiten verschiedener Art sowie zum Härten von Leder benutzt. Die ultraviolette Strahlung wird ferner in der Analysen-Quarzlampe (Abb 85) zur Prüfung von Webstoffen, Ölen, Edelsteinen, Papiersorten, Banknoten, Briefmarken u a. vielseitig verwendet. Zwischen den in einem Gehäuse untergebrachten Quarzbrenner und die darunter angeordnete Beobachtungsstelle ist ein Schwarzglasfilter geschaltet, das nur die ultraviolette und nicht die sichtbare Strahlung der Lampe durchläßt.

Abb. 85 Analysen-Quarzlampe
G Blechgehause, *E* Einschalthebel; *Q* Quarzlampe, *Sch* Schwarzglasfilter; *B* Beobachtungsflache.

IV. Glimmentladungslampen

Die seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannten GEISSLERschen Röhren wurden von MAC FARLAN MOORE zu praktisch brauchbaren Lichtquellen ausgebildet. Zwischen zwei nichtleuchtenden Elektroden wird in einer bis zu 75 *m* langen gasgefüllten Glasröhre durch Zufuhrung hoher Spannung eine Glimmentladung hervorgerufen. Der zunehmenden Verdünnung des Gasinhalts wird beim MOORE-Licht (*Elektrotechn. Ztschr.* **17**, 637 [1896], **31**, 501 [1910]; **32**, 1103 [1911]) durch ein selbsttätig wirkendes Ventil begegnet Die Leuchtrohren werden mittels eines Transformators mit hochgespanntem Wechselstrom von 5000—20000 *V* ge-

Abb. 86. MOORE-Licht

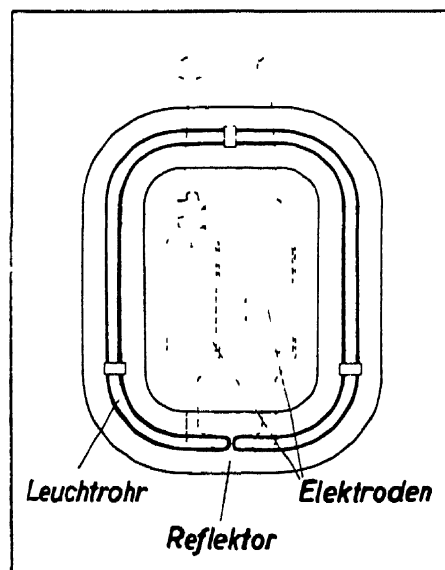



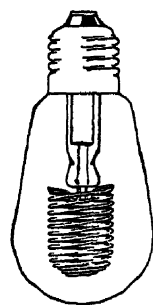
Abb 87 Neonrohre

speist; die Stromstärke beträgt etwa 0,3 *Amp.* Bei Füllung mit Stickstoff wird ein intensiv gelbrotes Licht mit einer Lichtausbeute von etwa 7 *Lm/W* erreicht. Bei Kohlensäurefüllung wird eine weiße Lichtfarbe erzielt, die mit der Farbe des natürlichen Tageslichts übereinstimmt. Lampen dieser Art werden in Färbereien und anderen Betrieben zum Unterscheiden der Farben benutzt (Abb. 86). Die Lichtausbeute erreicht hier etwa 2,5 *Lm/W.*

Bei Füllung der Leuchtröhren mit Neongas wird ein intensiv blutrot gefärbtes Licht erhalten, das für Lichtreklame und für Signalzwecke vielfach Eingang gefunden hat (Abb. 87). Ein Ventil zur selbsttätigen Regelung des Gasinhalts ist hier nicht mehr erforderlich. Als Betriebsspannung für diese Röhren kommen 600—1500 *V* und Stromstärken von 0,1—0,3 *Amp.* Wechselstrom in Frage. Die Lichtausbeute beträgt 10—15 *Lm/W.* Bei Zusatz eines Tropfens Quecksilber geben die Neonrohren ein intensiv blau gefärbtes Licht. Durch Rotfärbung des Glases kann in diesem Falle auch grünes Licht erzielt werden.

Neonröhren fur Gleichstrombetrieb können bei 1 *m* Länge mit 220 *V* betrieben werden. Sie ergeben einen Lichtstrom von etwa 3000 *Lm* bei einer Lichtausbeute von 15—20 *Lm/W.* Die Röhren haben ebenso wie die zuvor genannten eine Brenndauer von 1000—2000^h und werden ebenfalls für Lichtreklame und für Signalzwecke angewendet.

Abb. 88 [1] Glimmlampe

Die Glimmlampen (*Elektrotechn. Ztschr.* **40**, 186 [1919], **42**, 121 [1921]) sind kleine Gasentladungslampen für die normale Betriebsspannung von 110 und 220 *V* Gleich- und Wechselstrom. Bei ihnen sind die beiden Metallelektroden einander nahe benachbart. Die negative Elektrode erhält eine große Oberfläche in Halbkugel- oder Spiralform und leuchtet mit schwachem, rötlich gelbem Licht (Abb. 88). Die Glocke in Form und Große einer gewöhnlichen Glühlampenglocke ist mit einer Neon-Helium-Mischung gefüllt. Der Verbrauch der Lampen beträgt 2 bis 4 *W* Die Lampen werden für Signalzwecke und in elektrischen Schaltanlagen benutzt.

B. Glühlampen.

(Uber die Herstellung s Glühlampen)

I. Kohlenfadenlampen.

Die Kohlenfadenlampen (Abb 89) werden nur noch in geringer Zahl für einzelne Sonderzwecke hergestellt; für Beleuchtungszwecke sind sie so gut wie vollständig durch die Metalldrahtlampen ersetzt worden. Man erhält sie für Lichtstrome von 10—500 *Lm* und für Spannungen bis zu 250 *V* Ihre Lichtausbeute beträgt 2,5—3,5 *Lm/W* bei einer Brenndauer von 800—400 Brennstunden.

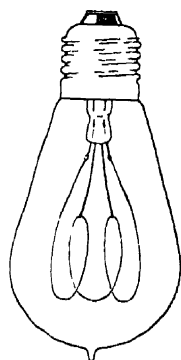



Abb 89 Kohlenfadenlampe

II Metalldrahtlampen.

Als Metall fur den Leuchtkorper der Metalldrahtlampen wird nur noch das Wolfram in Form gezogener Drahte benutzt Die früher gebräuchlichen Metalle Osmium und Tantal kommen nicht mehr in Frage. Die Wolframdrahte werden zwischen zwei Halterkränzen aus Molybdändraht in Zickzackform aufgespannt, oder sie werden zu einer Wendel (Spirale) von geringem Durchmesser aufgewickelt und als Wendeldraht auf einem Traggestell in Kranz-, Wellen- oder Zickzackform angeordnet. An die Stelle der Lampen mit ausgespannten Drahten (Abb. 90) tritt neuerdings fast allgemein die Wendeldrahtlampe. Die Lampen für den Verbrauch

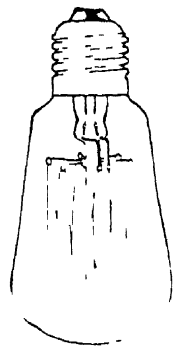



Abb. 90. Luftleere Metalldrahtlampe mit ausgespannten Drahten

[1] Die Abbildungen Nr 88 bis 95 wurden von der OSRAM G M B. H, Berlin, freundlichst zur Verfugung gestellt.

von 40 *W* und weniger werden entweder mit luftleer ausgepumpter Glasglocke oder mit Gasfüllung hergestellt, die Lampen für mehr als 40 *W* fast nur noch mit Gasfüllung, die aus Stickstoff oder einem Argon-Stickstoff-Gemisch besteht. Der Gasdruck ist auf etwa $^2/_3$ *Atm* bemessen und ermöglicht es, die Drähte auf eine höhere Temperatur und Lichtausbeute zu bringen, ohne die im Vakuum bei dieser Temperatur eintretende Verdampfung des Drahtes hervorzurufen. Bei Gasfüllung muß der Wendeldraht benutzt werden, um eine zu starke Wärmeabführung und Abkühlung des Drahtes zu vermeiden. Die Temperatur des Leuchtdrahts beträgt bei den luftleeren Lampen etwa 2100° und wird bei den Gasfüllungslampen bis auf etwa 2500° gesteigert.

Die Glasglocken der Lampen werden in verschiedenen Formen hergestellt. Für allgemeine Beleuchtungszwecke wird neuerdings die Birnenform (Abb 91 und 92) für Lampen bis zu 100 *W* und die Kugelform mit Hals (Abb 93) für Lampen über 100 *W* überwiegend benutzt. Für Spezialzwecke werden noch Lampen in Kerzen-, Röhren- und kleiner Kugelform hergestellt.

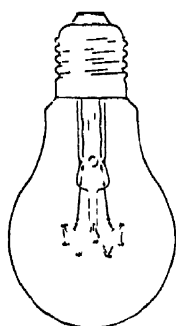



Abb. 91. Luftleere Metalldrahtlampe mit Wendeldraht

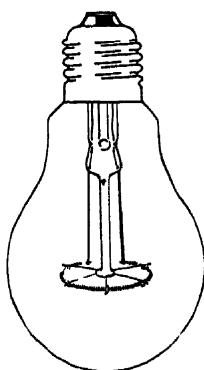



Abb 92. Gasgefullte Metalldrahtlampe mit kranzformigem Leuchtdraht

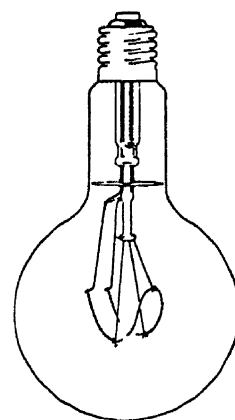



Abb 93 Hochkerzige, gasgefullte Metalldrahtlampe mit wellenformigem Leuchtdraht

Die einzelnen Typen der Metalldrahtlampen werden neuerdings allgemein nicht mehr nach ihrer Lichtstarke, sondern nach ihrem Verbrauch in Watt bezeichnet Die Typen für normale Beleuchtungszwecke reichen von 15 *W* bis zu 1500 *W* und werden für Spannungen von 20 bis zu 260 *V* hergestellt Fur Sonderzwecke gibt es Metalldrahtlampen von 0,5 *W* bis zu 5000 *W* und für Spannungen von 2 *V* ab bei den Typen für kleinen Verbrauch. Dementsprechend sind auch die Lichtstrome der verschiedenen Typen sehr verschieden und reichen von 5 *Lm* bis zu 100 000 *Lm* Die Typen fur normale Beleuchtungszwecke sind in der Tafel 1 zusammengestellt Für die hauptsachlich gebrauchlichen Spannungen von 110 *V* und 220 *V* ist der Lichtstrom und die Lichtausbeute der einzelnen Typen der Osram G. m b H angegeben. Die Lichtausbeute der luftleeren Lampen betragt etwa 8—12 *Lm/W* Fur die gasgefullten Lampen ist die Lichtausbeute in erheblichem Maße vom Drahtdurchmesser und demgemäß vom Wattverbrauch der Lampen abhangig; sie liegt zwischen 10 und 25 *Lm/W*. Die höchsten Werte werden bei Lampen fur Sonderzwecke erreicht, bei denen man sich mit einer abgekürzten Lebensdauer begnügen kann Bei den Lampen für normale Beleuchtungszwecke beträgt die durchschnittliche praktische Lebensdauer und zugleich auch die Nutzbrenndauer, innerhalb deren der Lichtstrom bis um 20% seines Anfangswertes abnimmt, ungefähr 1000^h. Höhere Werte werden erreicht, wenn die Gebrauchsspannung der Lampen während der Benutzungszeit nahezu unverändert bleibt.

Tafel 1 Lichtstrom und Lichtausbeute der Metalldrahtlampen für normale Beleuchtungszwecke

Verbrauch *Watt*	Für Spannungen von 100–130 *V*		Für Spannungen von 200–260 *V*	
	Lichtstrom *Lm*	Lichtausbeute *Lm/W*	Lichtstrom *Lm*	Lichtausbeute *Lm/W*
15	145	9,7	125	8,3
25	255	10,2	230	9,2
40	470	11,8	395	9,9
60	820	13,7	660	11,0
75	1 050	14,0	890	11,9
100	1 500	15,0	1 300	13,0
150	2 450	16,3	2 050	13,7
200	3 450	17,3	3 000	15,0
300	5 600	18,7	4 950	16,5
500	10 000	20,0	9 100	18,2
750	15 000	20,0	14 500	19,3
1000	20 500	20,5	19 000	19,0
1500	31 500	21,0	29 500	19,7
2000	43 000	21,5	40 500	20,3

Von der zugeführten Betriebsspannung ist die Höhe des Lichtstroms und auch die Lebensdauer der Metalldrahtlampen in erheblichem Maße abhängig. Bei 1% Spannungsänderung ändert sich der aufgenommene Strom um etwa 0,6%, der ausgestrahlte Lichtstrom dagegen um etwa 3,5%, die Lichtausbeute in *Lm/W* um etwa 2% und die Lebensdauer der Lampe um etwa 13%.

Der Widerstand des Leuchtdrahts der Metalldrahtlampen nimmt bei zunehmender Strombelastung immer mehr zu. Im normalen Gebrauchszustand ist er etwa 12–15mal so hoch wie vor dem Einschalten der Lampe. Infolgedessen tritt beim Einschalten der Lampen ein Stromstoß auf, der bei gleichzeitigem Einschalten vieler Lampen für höheren Verbrauch zum Durchbrennen der Sicherungen des Stromkreises führen kann, wenn diese nicht ausreichend bemessen sind. Der Einschaltvorgang vollzieht sich je nach Größe der Lampen in 0,1–0,5″. Bei Wechselstrombetrieb rufen die periodischen Änderungen des Stroms Schwankungen in der Lichtstärke der Lampen hervor, die allerdings bei der normal üblichen Periodenzahl von 50 pro Sekunde nicht merkbar sind Bei Wechselstrom von niedriger Periodenzahl, wie er für Wechselstrom-Vollbahnen gebraucht wird, kann man durch Verwendung von Lampen für niedrige Spannung und hohe Stromstärke die störenden Lichtschwankungen herabmildern

Die Leuchtdichte, d h die Lichtstärke im Verhältnis zu der dem Auge sich darbietenden Leuchtdrahtfläche beträgt für die luftleeren Metalldrahtlampen etwa 150 HK/cm^2 und steigt bei den gasgefüllten Lampen bis zu 800 HK/cm^2. Um eine Blendung des Auges beim Hineinsehen in ungeschützte Lampen zu vermeiden, werden Lampen, die nicht in besonderen Überglocken oder Schirmen benutzt werden, zweckmäßig in mattierter Ausführung benutzt. Durch Mattieren der Glocke wird die Leuchtdichte auf etwa den 10. Teil des Werts der nackten Lampe herabgesetzt Bei sog Opallampen, deren Glaskolben aus Opalglas statt aus Klarglas besteht, erreicht man sogar eine Herabsetzung der Leuchtdichte auf etwa $^1/_{100}$ und fast ganz gleichmäßige Verteilung des Lichts über die Glockenoberfläche.

Die Farbe des Lichts der luftleeren Metalldrahtlampen ist mehr weiß als bei den älteren Glühlampenarten, enthält aber doch immer noch einen erheblichen Überschuß von rotem Licht Bei den gasgefüllten Lampen ist der Überschuß an rotem Licht viel geringer; jedoch stimmt auch die Farbe dieser Lampen mit der des natürlichen Tageslichts durchaus noch nicht überein. Durch Verwendung blau gefärbter Glaskolben an Stelle der farblosen kann die Lichtfarbe der Gasfüllungslampen dem Tageslicht angenähert werden. Derartige Lampen (Tageslicht-Lampen)

werden vielfach da benutzt, wo es darauf ankommt, die Farben ebenso wie bei Tageslicht zu unterscheiden. Eine völlige Übereinstimmung der Farbe der Gasfüllungslampen mit dem Tageslicht kann durch Anwendung sorgfältig ausgewählter Überglocken aus blaugrünem Glase erzielt werden, wobei allerdings etwa $^2/_3$ des ausgestrahlten Lichtstroms verlorengehen.

Metalldrahtlampen für Sonderzwecke

Neben den Lampen für allgemeine Beleuchtungszwecke gibt es luftleere und besonders gasgefüllte Metalldrahtlampen für eine große Zahl von Sondergebieten;

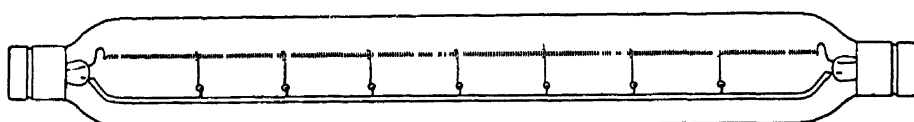



Abb. 94. Soffittenlampe.

auch hier sind die Metalldrahtlampen an die Stelle der meisten anderen Lampenarten getreten. Erwähnt seien unter anderen die sog. Centra-Lampen mit Wolfram-Wendeldraht-Leuchtkörper von hoher Widerstandsfähigkeit gegenüber Erschütterungen; diese Lampen treten in rauhen Betrieben an die Stelle der früher hier benutzten Kohlenfadenlampen. Soffittenlampen (Abb. 94) besitzen einen in einer Röhre lang ausgestreckten Leuchtdraht und dienen besonders zur Beleuchtung von Schaufenstern und Schaukasten sowie für indirekte Beleuchtung bei verdeckter Lampenanordnung. Autolampen fur niedrige Spannung mit kleinem Leuchtkorper sind für die Scheinwerfer der Kraftfahrzeuge bestimmt Neuerdings besitzen sie häufig zwei getrennte Leuchtkörper fur Stadt- und Fernlicht. Projektionslampen werden hauptsachlich in Röhrenform ausgeführt (Abb. 95) und besitzen einen Leuchtkörper von hoher Lichtausbeute und Leuchtdichte und besonders gedrängter Anordnung; sie werden in Projektionsgeräten jeder Art an Stelle von Bogenlampen benutzt Ferner sind Scheinwerferlampen für Leuchtfeuer zur Befeuerung der Seeküsten sowie von Luftverkehrsstrecken vielfach in Anwendung gekommen Metalldrahtlampen für ganz niedrige Spannungen mit nur wenige Millimeter großem Glaskorper werden fur medizinische Zwecke zum Ausleuchten verschiedener Korperhohlen benutzt

Abb 95. Gasgefullte Metalldrahtlampe in Röhrenform fur Projektionsapparate

Lichtverteilung der Metalldrahtlampen

Der von den Lampen ausgestrahlte Lichtstrom ist im allgemeinen in den verschiedenen Raumrichtungen verschieden stark verteilt Die Art der Lichtverteilung wird durch die Lichtverteilungskurve gekennzeichnet Diese gibt die Lichtstärken in den verschiedenen Raumrichtungen einer durch die Lampenachse gelegten Halbebene in einem Polarkoordinatensystem für die Winkel von 0°—180° an. Fur Glühlampen gibt im allgemeinen der Winkel von 180° die Richtung des Lampensockels an Für die hauptsachlich gebräuchlichen Arten von Gluhlampen sind die Leuchtkorper- und die Kolbenformen in den Abb 90—92 sowie die Art der hierbei erhaltenen Lichtverteilung in den Abb. 96 und 97 angegeben. Die Lichtverteilungskurven sind jeweils für einen Gesamtlichtstrom von 1000 *Lm* aufgestellt. Besitzt eine Lampe einen Gesamtlichtstrom von n *Lm*, so erhält man aus der zugehörigen Lichtverteilungskurve die Lichtstarken unter den verschiedenen Ausstrahlungswinkeln, wenn man den aus der Kurve zu entnehmenden Wert der Lichtstärke mit n/1000 multipliziert. Wird eine andere Art der Lichtverteilung im Raume gewünscht, als sie die Lichtverteilungskurve der nackten Lampe aufweist, so kann dies mit Verwendung einer Leuchte oder eines Reflektors erzielt werden.

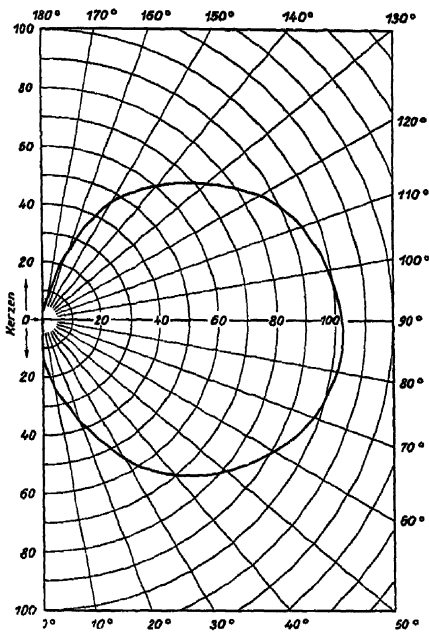



Abb 96. Lichtverteilung fur luftleere Metalldrahtlampen mit ausgespanntem Leuchtdraht.

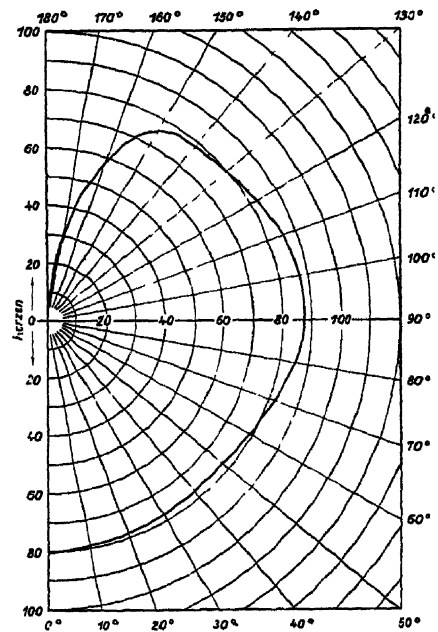
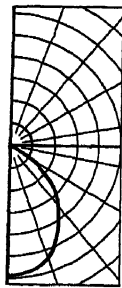
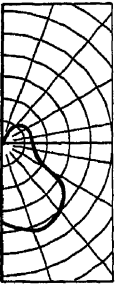
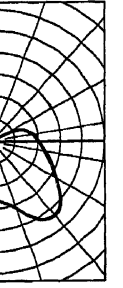
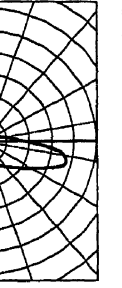
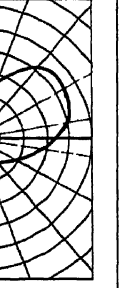
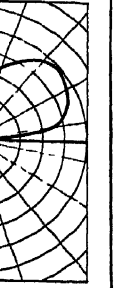



Abb 97 Lichtverteilung fur Metalldrahtlampen mit Wendeldraht.

Leuchten und Reflektoren.

Zur richtigen Verwendung einer künstlichen Lichtquelle gehört in den meisten Fällen eine Leuchte (Armatur) oder ein Reflektor Sie sollen die Lampen vor Wind und Wasser, Staub und Schmutz und die Umgebung gegen schädliche Wärmewirkungen schützen, ferner Schutz gegen Blendung gewähren und das ausgestrahlte Licht zweckentsprechend verteilen. Die Reflektoren erfüllen hauptsächlich den letzteren Zweck, die Leuchten vorzugsweise die beiden ersteren

Ausbildung von Reflektoren. Die Reflektoren für elektrische Lampen werden hauptsächlich aus Milchglas oder aus emailliertem Blech hergestellt. Ferner werden spiegelnde Flächen aus Glas oder Metall hierfür häufig benutzt. Die Ausnutzung des Lichts (Wirkungsgrad genannt) erreicht je nach Art des Baustoffes und der Form des Reflektors etwa 60—90%. Bei der Wahl der Form des Reflektors ist nicht nur darauf zu sehen, daß das Licht gut ausgenutzt, sondern daß auch die Blendung vermieden wird. Dies ist besonders dann zu beobachten, wenn die Lampen und Reflektoren in niedrigen Räumen benutzt werden.

Ausbildung der Leuchten. Die Leuchten können die in sie eingesetzten Lampen entweder vollständig oder teilweise umschließen. Sie bestehen meist aus einer Kappe, einem Reflektor und einem Abschlußglas. In der Kappe befindet sich die Lampenfassung, die zweckmäßig verstellbar angeordnet ist, damit Lampen von verschiedener Große in der Leuchte benutzt werden können. Der Reflektor kann entweder innerhalb oder außerhalb der Kappe und des Abschlußglases angeordnet sein. An Stelle eines Reflektors werden zur Beeinflussung der Lichtverteilung manchmal auch prismatisch geschliffene Gläser benutzt Das Abschlußglas dient nicht nur als Schutz, sondern auch zur Vermeidung der Blendwirkung. Zu diesem Zweck wird es als Mattglas oder besser als Trübglas (Opalglas oder Milchglas) hergestellt. Wo keine Blendung zu befurchten ist, wie z B bei hoch aufgehängten Lampen für Straßenbeleuchtung, konnen die Leuchten mit Klarglasglocken versehen sein. Wenn die Leuchten zur Vermeidung der Verschmutzung die Lampen vollig von der Außenluft abschließen, müssen sie genugend groß ausgebildet sein, damit keine allzu hohe Erwärmung im Inneren der Leuchte auftritt. Soweit dies nicht moglich ist, sind unten in der Glocke und oben in der Kappe Öffnungen fur den Luftdurchzug und für den Abfluß von Schwitzwasser vorzusehen. Ein

völliger Abschluß der Lampen ist bei der Beleuchtung im Freien nicht erforderlich. Die Leuchten könnten unten ganz offen sein, und es genugt Abschluß von oben, damit kein Regen oder Schnee auf die Lampe fällt. Der für die Ausnutzung des Lichts maßgebende Wirkungsgrad der Leuchten richtet sich nach der Art der Glocke und des Reflektors und bewegt sich etwa zwischen 60 und 85%.

Tafel 2

Eigenschaften und Anwendungsgebiete der verschiedenen Arten von Leuchten (Abb. 98)

Art der Lichtausstrahlung		Stark tiefstrahlend	Leicht tiefstrahlend	Leicht breitstrahlend	Stark breitstrahlend	Leicht hochstrahlend	Stark hochstrahlend
Lichtverteilungskurve							
Eigenschaften		Gute Ausnutzung des Lichtstromes auch bei sehr großer Aufhangehohe	Gute Ausnutzung des Lichtstromes bei gleichmaßiger Beleuchtung	Gleichmaßige Verteilung des Lichtstromes auf alle Raumteile	Große Gleichmaßigkeit der Beleuchtung	Fortfallen der Blendung, milde Schatten	Vollig blendungs- und schattenfreie Beleuchtung
Anwendung	Innenbeleuchtung	Fabriken und Montagehallen mit hoch angebrachten Lampen, hohe Schaufenster	Verkaufsraume, Fabriken, große Schaufenster	Allgemeinbeleuchtung in Raumen mit hellen Wanden	Raume mit nur wenigen Lampen in geringer Aufhangehohe	Raume mit weißer Decke (Bureaus, Zeichensale, Verkaufsraume, Schul- und Konzertsale)	Räume mit weißer Decke (Ausstellungsraume, Lesezimmer, Lichtspieltheater)
	Außenbeleuchtung	Große Platze mit Lampen an hohen Masten, Schiffshellinge	Straßen und Platze bei mittlerer Aufhangehohe und nicht zu großem Lampenabstand	Straßen mit großem Lampenabstand, in denen auch die Hauswande mit beleuchtet werden sollen	Straßen mit sehr großem Lampenabstand und geringer Aufhangehohe (Lagerplätze); Gleisbeleuchtung	–	–

Eigenschaften und Anwendungsgebiete der verschiedenen Arten von Leuchten für Glühlampen. Man kann die hauptsachlich gebräuchlichen Typen von Leuchten fur Glühlampen nach der Art ihrer Lichtverteilung in sechs Gruppen einteilen Sie unterscheiden sich hauptsachlich nach der Richtung, in der das Maximum der Lichtstärke ausgestrahlt wird Die Art der Lichtverteilung und die Eigenschaften dieser sechs verschiedenen Typen sind in obenstehender Tafel 2 (mit Abb 98) zusammengestellt, und zugleich sind ihre Anwendungsgebiete für Innenraumbeleuchtung und für Beleuchtung im Freien angegeben Die Skizzen in Abb 99–101 zeigen Beispiele fur die Ausfuhrung der verschiedenen Typen. Für Innenräume kommen alle sechs Arten von Leuchten in Frage (Abb 98), u. zw. die ersten vier bei der direkten Beleuchtung, bei dieser gelangt der gesamte Lichtstrom oder wenigstens der überwiegende Teil unmittelbar nach den zu beleuchtenden Flachen Bei der halbindirekten Beleuchtung werden die Leuchten des fünften Typs angewendet Hier gelangt der überwiegende Teil des Lichtstroms nach der Decke der Raume, die dann in hellen Farbtönen gehalten sein muß. Die ganz indirekte Beleuchtung nutzt mit Leuchten des sechsten Typs nur das nach der Decke ausgestrahlte Licht durch Zurückstrahlung aus. Sie kommt für verschiedene Sonderzwecke in Frage und bedingt recht hell getünchte und gut instandgehaltene Decken und Wande.

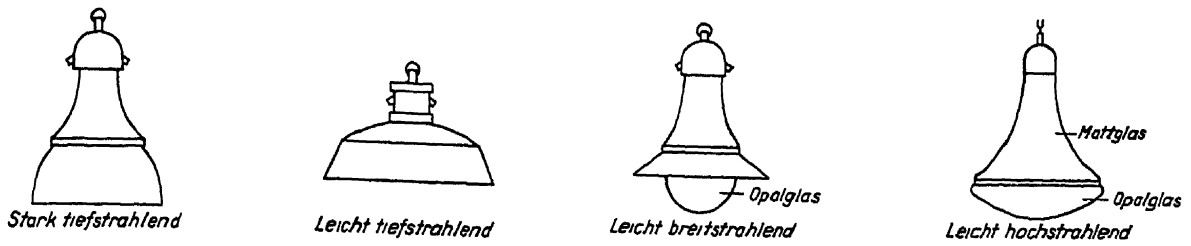



Abb 99 Leuchten fur Werkstatten

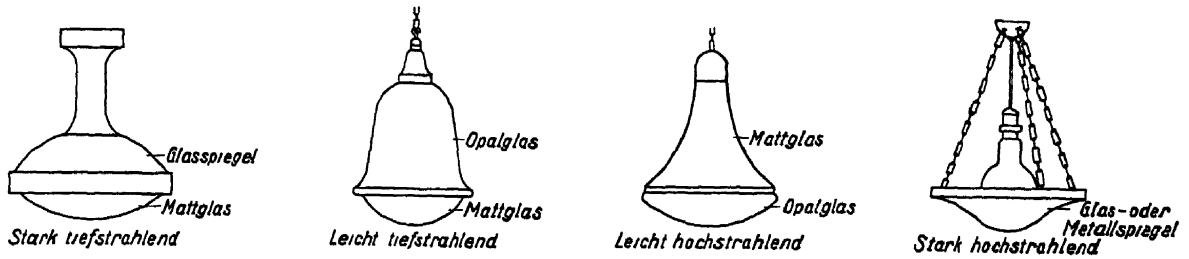



Abb. 100 Leuchten fur Bureaus und Verkaufsräume

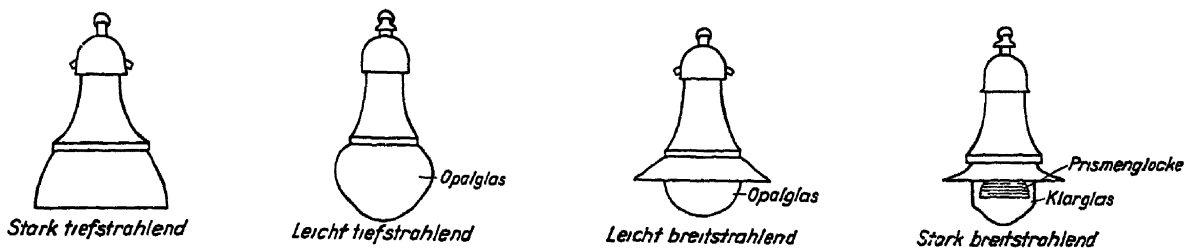



Abb 101. Leuchten für Straßen und Platze

Fur die Beleuchtung von Straßen und Plätzen werden Leuchten der vier ersten Typen benutzt (Abb. 98 und 101). Je größer die Aufhängehöhe und je geringer der Lampenabstand ist, desto eher kann man die tiefstrahlenden Leuchten benutzen. Bei größeren Lampenabständen kommen die Breitstrahler in Frage; man gibt jedoch neuerdings kleineren Abständen und mehr tiefstrahlender Lichtverteilung den Vorzug.

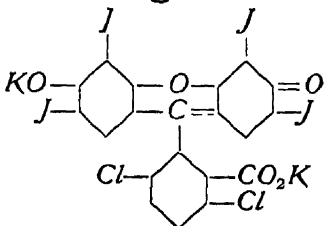
Literatur: UPPENBORN-DETTMAR, Deutscher Kalender fur Elektrotechniker 43 Jg. 1297/28 – K STRECKER, Hilfsbuch fur die Elektrotechnik 10 Aufl, Springer, Berlin 1925 – HUTTE, Des Ingenieurs Taschenbuch. 2 Bd, 25 Aufl, Ernst, Berlin 1926 – L BLOCH, Lichttechnik Oldenbourg, Munchen und Berlin 1921 – N A HALBERTSMA, Fabrikbeleuchtung Oldenbourg, Munchen und Berlin 1918 – P HEYCK, Betriebstaschenbuch „Beleuchtung" Janicke, Leipzig 1924. – A FURST, Das elektrische Licht von den Anfangen bis zur Gegenwart Langen, Munchen 1926. – W OTTO, Einrichtung elektrischer Beleuchtungsanlagen Leiner, Leipzig 1923 – RZIHA-SEIDENER, Starkstromtechnik 2 Bd, 6. Aufl Ernst, Berlin 1922 – OSRAM-LICHTHEFTE, Osram G m. b H, Berlin *L. Bloch*

Bellafolin (*Sandoz*) enthalt die reinen Gesamtalkaloide der Folia Belladonnae. Tabletten à $^1/_4$ *mg* oder 10–20 Tropfen der $^1/_2$%igen Losung. *Dohrn*

Benedikt-Nickel ist eine Legierung aus 80–86% Kupfer und 20–14% Nickel (s Nickellegierungen) *E H Schulz*

Bengalblau R (*Geigy*) ist gleich **Baumwollblau** R extra konzentriert, Bd **II**, 125. *Ristenpart*

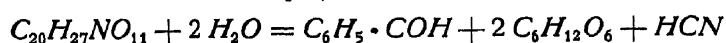
Bengalisches Feuer s Feuerwerkerei.

Bengalrosa N extra (*I. G.*) ist der 1875 von NOLTING hergestellte saure Pyroninfarbstoff, Tetrajoddichlorfluorescein. Dichlorphthalsaureanhydrid wird mit Resorcin kondensiert und darauf in Gegenwart von Kaliumchlorat und Kupferchlorid gejodet. Braunrotes Pulver, dient hauptsächlich in der Lack- und Papierfärberei, weniger auf Wolle und noch seltener auf Baumwolle wegen der geringen Echtheit Die Färbung auf Seide fluoresciert nicht. *Ristenpart.*

Benguébalsam enthält in der Hauptsache Salicylsäuremethylester *Dohrn*

Benzalchlorid s. Toluol.

Benzaldehyd (Benzoylwasserstoff), Bittermandelöl, ist der einfachste aromatische Aldehyd. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch des Bittermandelöls zeigt. *Schmelzp.* 26°; Kp_{760} 178,7° (corr); Kp_{100} 112,5°; Kp_{10} 62°; D^{15}_{15} 1,0500. Er ist mit Wasserdampf flüchtig. An der Luft oxydiert er sich schnell zu Benzoesäure. Die Reduktion mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser gibt Benzylalkohol. *Konz.* Natronlauge liefert Benzoesäure und Benzylalkohol. Mit Natriumbisulfit bildet er ein Additionsprodukt

Benzaldehyd wurde bei der Untersuchung des aus den bitteren Mandeln durch Destillation mit Wasser erhaltenen flüchtigen Öls, des Bittermandelöls, zuerst von MORTRÈS (1803), VOGEL und SCHRADER erhalten. LIEBIG und WÖHLER (*A.* **22**, 1 [1837]) zeigten seine Herstellung, lehrten seine Zusammensetzung kennen und erkannten den Zusammenhang zwischen Bittermandelöl und Benzaldehyd. In den bitteren Mandeln sowie in den Pfirsichkernen, Kirschlorbeerblättern findet sich das Amygdalin (s. d. Bd. **I**, 455) vor; dieses zerfällt bei der Gärung oder durch Behandlung mit Emulsin in Benzaldehyd, Blausäure und Glucose:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = C_6H_5 \cdot COH + 2\,C_6H_{12}O_6 + HCN$$

Für die künstliche Herstellung von Benzaldehyd dient ausschließlich Toluol, das durch Oxydation in Benzaldehyd bzw Benzoesäure oder zuerst in Benzylchlorid bzw. Benzalchlorid verwandelt wird.

Das erste künstliche Bittermandelöl dürfte im Jahre 1868 durch DALSACE (*Wagner J* 1868) in St. Denis bei Paris in den Handel gebracht worden sein, u. zw. diente Benzylchlorid als Ausgangsmaterial, das zuerst in Benzylacetat umgewandelt wurde, woraus durch Verseifung erst der Benzylalkohol und dann nach den Angaben von CANIZZARO (*A* 88, 129 [1853]) durch Oxydation mit Salpetersäure Benzaldehyd gewonnen wurde. Ebenfalls vom Benzylchlorid gingen später LAUTH und GRIMAUX (*Bull. Soc chim. France* 7, 106 [1867]) aus, die durch Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure oder einer wässerigen Bleinitratlösung gleichfalls Benzaldehyd erhielten Hierbei entsteht als Zwischenprodukt ebenfalls Benzylalkohol, der durch die Salpetersäure zum Benzaldehyd oxydiert wird. Aus 10 *g* Benzylchlorid, 14 *g* Bleinitrat und 100 cm^3 Wasser wurden 6,15 *g* Benzaldehyd gewonnen, der über die Bisulfitverbindung gereinigt war, d s 73% d Th

Im *D R P.* 20909 beschreibt H SCHMIDT, Frankfurt, die Herstellung von Benzaldehyd durch Kochen eines Gemisches von 2 *Mol.* Benzylchlorid, 1 *Mol* Benzalchlorid, 2 *Mol* MnO_2 und 6 *l* Wasser unter Rückfluß.

Der erste, der Benzaldehyd synthetisch und fabrikmäßig im großen dargestellt hat, war F WILHELMI in Leipzig. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr F WILHELMI begann die technische Herstellung im Jahre 1870, u zw wurde die Umsetzung des chlorierten Toluols mit schwefligsaurem Natrium ausgeführt

Die ersten Darsteller gingen also vom Benzylchlorid, der niedrigsten Chlorierungsstufe des Toluols, aus. Dieses Ausgangsmaterial ist das einfachste und billigste zur technischen Gewinnung des Benzaldehydes Der aus Benzylchlorid leicht herstellbare Benzylalkohol kann durch die verschiedensten Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure, katalytische) in Benzaldehyd verwandelt werden, und es scheint, als ob in einigen Fabriken der Benzaldehyd z Z wieder aus Benzylchlorid gewonnen wird.

Später chlorierte man das Toluol bis zum Benzalchlorid, das bei der Verseifung Benzaldehyd liefert Die ersten, welche auf diese Weise Benzaldehyd gewannen, waren A. CAHOURS (*A. Suppl.* 2, 257, 306 [1863]) und H. LIMPRICHT (*A.* **139**, 319 [1866]) Beide erhitzten Benzalchlorid mit alkoholischem Kali oder Wasser auf höhere Temperatur Erst später verwendete man anstatt des Kali den billigen Kalk in Form von Kalkmilch oder Schlammkreide Die Verseifung wurde mit und ohne Druck ausgeführt Da zur Verseifung nicht reines Benzalchlorid, sondern ein technisches, auch Benzotrichlorid enthaltendes Produkt benutzt wird, so entsteht neben Benzalchlorid auch Benzoesäure. Der Aldehyd wird mit Dampf übergetrieben und aus dem alkalischen Destillationsrückstand die Benzoesäure gewonnen. (s Bd. **II**, 227). Das Verfahren ist eingehend von R. FREUND (*Chem.-Ztg.* 51, 803 [1927]) beschrieben.

Eine Abänderung dieses Verfahrens fand P. SCHULZE, Berlin, indem er die Umsetzungstemperatur zwischen dem rohen Benzalchlorid und Wasser durch Zugabe von Katalysatoren erniedrigte. Hierbei gewinnt man auch chemisch reine Salzsäure als Nebenprodukt. Nach den Angaben seiner *D. R. P.* 82927 und 85493 verfährt man derart, daß man 60 *kg* technisches Benzotrichlorid (*D* 1,35 – 1,38) auf 25 – 30° erwärmt und dann 0,16 *kg* getrocknetes Ferribenzoat oder noch zweckmäßiger 25 *g* fein verteiltes Eisen hinzufügt. Hierauf schichtet man 16 *kg* Wasser darüber und erwärmt auf 90 – 95°. Die Reaktion setzt alsbald ein, und es destilliert die entstehende Salzsäure über, die kondensiert bzw von Wasser aufgefangen wird. Der hinterbleibende Rückstand wird mit Kalkmilch versetzt (aus 8,5 – 9 *kg* gebranntem Kalk) und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Benzaldehyd übergeht und der Rückstand nach dem Filtrieren und Zersetzen des Filtrats mit Salzsäure Benzoesäure liefert. Dieses Verfahren wurde mit geringen Modifikationen bis vor kurzem in zahlreichen Fabriken ausgeführt. Doch scheint es einfacher zu sein, die Verseifung des Benzalchlorids durch Kochen mit Sodalösung (165 *kg* Chlorid, 220 *kg* Soda, 1000 *kg* Wasser) vorzunehmen.

In neuerer Zeit geht man aber wieder vom billigeren Benzylchlorid aus, das fast frei von Chlorbenzylchlorid erhalten werden kann, wodurch auch ein chlorfreierer Benzaldehyd erhalten wird Von neueren diesbezüglichen Verfahren seien die folgenden erwähnt.

Im *D. R. P.* 268 786 der FABRIQUES DE PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE DE LAIRE, Issy, wird die Umwandlung von Benzylchlorid (12,5 *kg*) durch Kochen mit Hexamethylentetramin (14 *kg*) in wässeriger oder alkoholischer Lösung (400 *l*) beschrieben, wobei 7,5 – 9 *kg* reiner Benzaldehyd erhalten werden. Das Verfahren dürfte ohne Interesse sein. Bedeutend bessere Ausbeuten werden dagegen nach dem *D. R. P.* 347 583 von S BLANC, Paris, erhalten Darnach werden 38 Tl. Benzylchlorid, 28 Tl. $Na_2Cr_2O_7$, 5,5 Tl. Na_2CO_3 und 150 Tl. Wasser unter Rühren während 20^h zum Sieden erhitzt und der gebildete Benzaldehyd (28 – 30 Tl) mit Dampf abgetrieben. Die Ausbeute beträgt 88 – 94% d Th, und der entstandene Aldehyd enthält nur 1 – 2% Benzylalkohol. B. LORGES (*Rev. Chim. ind* **34**, 52 [1925]) beschreibt die technische Durchführung des Verfahrens wie folgt:

1000 *l* Wasser, 110 *kg* Na_2CO_3 von 95%, 126 *kg* Benzylchlorid werden zu Benzylalkohol verseift (Bd. **II**, 286) Nach dem Abkuhlen auf 50 – 60° fugt man eine Losung von 120 *kg* $Na_2Cr_7O_7$ in 500 *l* H_2O hinzu und laßt dann langsam 350 *kg* H_2SO_4 von 46% einlaufen, erhitzt kurze Zeit zum Sieden und treibt den Benzaldehyd mit Dampf ab Ausbeute 95 *kg*, die bei der Destillation 80% reinen Benzaldehyd liefern

Der nach obiger Methode aus Benzalchlorid hergestellte rohe Benzaldehyd kann mittels Bisulfitlösung gereinigt und von einigen öligen Beimengungen befreit werden. Zweckmäßiger arbeitet man aber nach den Angaben des *D. R. P.* 154 499 von *Griesheim.* Darnach wird der rohe Benzaldehyd unter Rühren in wässeriger schwefliger Säure von 6° *Bé* gelost, etwas Entfärbungskohle zugegeben, hierauf filtriert und das Filtrat erhitzt. Hierbei entweicht SO_2, der Benzaldehyd scheidet sich aus. Er wird nach dem Abtrennen vom Wasser mittels einer großen, mit RASCHIG-Ringen gefullten Kolonne im Vakuum fraktioniert (R. FREUND, s. o). Der so gewonnene Benzaldehyd ist sehr rein, enthält nur Spuren von Chlor, herrührend von Chlorbenzaldehyd, der dadurch entsteht, daß bei der Chlorierung des Toluols eine geringe Menge von Chlorbenzalchlorid durch Eintritt des Halogens in den Phenylkern sich bildet Daher ist der so hergestellte Benzaldehyd für gewisse Verwendungsarten in der Parfumerie direkt nicht sehr gut geeignet.

Das zweite, sehr rationelle Verfahren, nach dem bis vor kurzem gewisse Mengen von Benzaldehyd und Benzoesaure gewonnen wurden, geht vom Toluol selbst aus. Es wurde im Jahre 1887 von PONER in der *BASF* aufgefunden und von F RASCHIG (*Chem.-Ztg.* **24**, 446 [1900]) technisch durchgearbeitet Dieses Verfahren besteht darin, daß man Toluol bzw. Toluolderivate durch Behandeln mit Braunstein und

Schwefelsäure direkt zu Benzaldehyd bzw. Benzoesäure oxydiert Diese Methode, die als Geheimverfahren ausgeführt wurde, wurde dann durch das *F. P.* 276258 (*Chem.-Ztg* **22**, 929 [1898] sowie **23**, 872 [1899]) von *Monnet* bekannt.

Nach diesem Verfahren werden z B 300 *kg* Toluol mit 700 *kg* Schwefelsäure von 65% gemischt und unter intensivem Ruhren 90 *kg* fein gepulverter gefallter Braunstein eingetragen, wobei die Temperatur auf 40° gehalten werden soll Nach beendigter Reaktion wird der gebildete Benzaldehyd mit dem unverbrauchten Toluol durch Dampf abgetrieben und der Aldehyd in bekannter Weise isoliert Bei Verwendung von uberschussiger Schwefelsaure findet die Umsetzung sogar schon bei 20° statt (vgl auch *D R P.* 101221 und 107722) Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, ein vollig chlorfreies Produkt zu liefern, und es durfte wohl ein Teil des technischen Benzaldehyds nach diesem Verfahren bis vor kurzem hergestellt worden sein

Außerordentlich gut gelingt auch die von W. Lang im *D. R. P.* 189178 angegebene Oxydation von Toluol mit Manganoxydsalzen, z. B. dem Ammoniakmanganalaun $Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$. Das Verfahren wird derart ausgeführt, daß man das Manganosalz-Saure-Gemisch elektrolytisch oxydiert und die Losung dann direkt mit Toluol bei etwa 50° verrührt, wobei dieses zu über 80% in Benzaldehyd übergeht. Die entstandene Manganolauge geht dann wieder zuruck und wird oxydiert. Das Verfahren wurde technisch in großem Maßstabe durchgeführt und liefert einen völlig chlorfreien Benzaldehyd.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die beschriebenen Darstellungsverfahren zum Teil bald aufgegeben werden Die Zukunft gehort einem Verfahren, das sich des billigsten Oxydationsmittels, der Luft, bedient Leitet man Toluoldampf, mit Luft gemischt, über einen geeigneten Kontaktkorper bei erhöhter Temperatur, so erhalt man Benzaldehyd in guter Ausbeute. Vanadinverbindungen scheinen recht gute Katalysatoren abzugeben Doch werden auch viele andere Verbindungen, so ein Gemisch von Zinkoxyd und Chromoxyd u s. w, empfohlen (A. Wohl, *D R P.* 347610, 349089; *E. P.* 156244, 156245 [1921], *BASF, D. R P.* 408184, 415686, The Barret Company, *A. P* 1377534, *E. P.* 165076, Ellis-Foster Company, *A. P.* 1560297)

Wichtig scheinen ferner die von der *I. G.* neuerdings aufgefundenen Verfahren, wonach Benzaldehyd in guter Ausbeute entstehen soll, wenn man Benzoesäure oder Phthalsäure in Dampfform bei erhohter Temperatur und in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren mit *CO*, Wassergas u. s. w. behandelt *E P* 267925 (*Chem. Ztrlbl* **1927**, II, 2353), *F P* 627920 (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 410)

Andere synthetische Verfahren, so die Oxydation von Toluol mit Nickeloxyden (*BASF, D.R.P* 127388), mit Cerverbindungen (*M.L.B, D R P* 158609), mit Chromylchlorid (Etardsche Reaktion), Oxydation von Benzylanilin zu Benzalanilin und Spaltung des Reaktionsproduktes (*M. L. B., D. R. P.* 91503, 92084, 110173), Kondensation von Benzol mit Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff (Kuchler & Buff, Krefeld, *D.R.P.* 126421, vgl L Gattermann, *A* **347**, 347 [1906], *Bayer, D R P* 98706; ferner *Boehringer, D R P* 281212; Gelsenkirchener Bergwerks A G und F. Schutz, *D. R. P* 403489) kommen fur die technische Gewinnung des Benzaldehyds nicht in Betracht Doch sei darauf hingewiesen, daß die Ausbeute an Benzaldehyd aus Benzol bis 90% d. Th, bezogen auf verbrauchten Kohlenwasserstoff, betragt.

Die Umwandlung des aus Athylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid leicht erhaltlichen Dibenzyls in Benzaldehyd durch Oxydation (*Chemische Ind* **50**, 1127 [1927]) dürfte sich zu teuer kalkulieren Auch die von K W Rosenmund (*D R. P* 333154; *B.* **51**, 585 [1918]; **54**, 425 [1921]) beschriebene katalytische Reduktion von Benzoylchlorid mit *Ni* und Wasserstoff hat kein technisches Interesse. S. auch V. Grignard, *Compt. rend. Acad. Sciences* **185**, 1173 [1927].

Benzaldehyd dient hauptsachlich zur Herstellung von Bittermandelolgrün und anderen Triphenylmethanfarbstoffen und zu Parfümeriezwecken. Man stellt aus ihm Benzoylchlorid, Zimtsäure, Benzalaceton (gleichfalls fur Zimtsäure) und Mandelsaure dar.

Durch Behandeln mit Kaliumcyanid in alkoholischer Losung wird er zu Benzoin (Bittermandelölcampher), *Schmelzp.* 137°, kondensiert (Th Zinke, *A.* **198**, 151

[1879]): $2\,C_6H_5\cdot CHO = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Dieses liefert mit Gallussäure Benzoingelb (*BASF*, *D. R. P.* 95739 und GRAEBE, *B.* **31**, 2976 [1898]), das aber nicht mehr im Handel ist. Oxydiert man Benzoin mit Salpetersäure, so geht es in Benzil, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, *Schmelzp.* 95°, *Kp* 346°, über. Es hat kein technisches Interesse. Erwähnt sei nur das *D. R. P.* 346 597 (*Bayer*), woselbst es ebenso wie Benzoin zur Imprägnierung von Wollsachen gegen Mottenfraß empfohlen ist.

Darstellung von Kunstharzen aus Benzaldehyd. *M. L. B.*, *D. R. P.* 339 495, *BASF*, *D. R. P.* 403 646, 407 668, von Gerbstoffen: *M. L. B.*, *D. R. P.* 408 871. Der Benzaldehyd des Handels soll sich klar in Bisulfit auflösen. Zu seiner Prüfung dienen ferner *Kp* und *spez. Gew.* sowie sein Chlorgehalt. Technischer Benzaldehyd enthält 0,05 – 0,15% Chlor, der sog. chlorfreie Benzaldehyd bis 0,05% *Cl.* Eventuell vorhandene Benzoesäure kann durch Titration mit n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator bestimmt werden. Die Oxydation zu Benzoesäure an der Luft kann durch einen Zusatz von Ammonjodid u. s. w. verhindert werden (CH. MOUREN und CH. DUFRAISSE, *F. P.* 573 677). *A. Hempel, F. Ullmann, G. Cohn.*

Von den Derivaten des Benzaldehydes seien die folgenden erwähnt:

Chlorbenzaldehyde.

o-Chlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* 11°; Kp_{748} 208° (*D. R. P.* 207 157; *M. L. B.*); *D* 1,24; wird technisch meistens aus o-Chlortoluol durch Chlorierung und Verseifung des gebildeten o-Chlorbenzalchlorides mit Schwefelsäure hergestellt (vgl. H. ERDMANN, *A.* **272**, 152 [1893]). Er kann des ferneren auch nach dem im *D. R. P.* 101 221 von *Monnet* angegebenen Verfahren aus o-Chlortoluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen werden. Gewisse Mengen werden auch aus den bei der Chlorierung von o-Nitrotoluol entstehenden Nebenprodukten erhalten (vgl. darüber *Kalle*, *D. R. P.* 110 010 und 115 516). Bei der Einwirkung von Chlor auf o-Nitrotoluol findet nämlich eine teilweise Verdrängung der Nitrogruppe durch Chlor statt, das so entstehende Chlortoluol wird dann in der Seitenkette weiter chloriert und in o-Chlorbenzylchlorid verwandelt, das dann gemäß den *D. R. P.* 48722, 104 360 weiter in o-Chlorbenzylalkohol und o-Chlorbenzaldehyd übergeführt wird. Der o-Chlorbenzaldehyd dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie z. B. von Setoglaucin und Setocyanin (*Geigy*), und der unter Verwendung von Äthylbenzylanilinsulfosäure entstehenden Farbstoffe, die unter dem Namen Nachtgrün, Patentgrün AGL u. s. w. in den Handel kommen, sowie hauptsächlich zur Gewinnung von Benzaldehyd-o-sulfosäure (s. S. 215).

m-Chlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* 17°, *Kp* 213°, entsteht neben anderen Verbindungen bei der direkten Chlorierung von Benzaldehyd in Gegenwart von Jod, *D. R. P.* 30329, 33064. Er kann ferner nach dem *D. R. P.* 31842 aus m-Aminobenzaldehyd nach der SANDMEYERschen Reaktion (vgl. H. ERDMANN und SCHWECHTEN, *A.* **260**, 59 [1890]) oder aus m-Chlorbenzalchlorid und entwässerter Oxalsäure (H. ERDMANN und R. KIRCHHOFF, *A.* **247**, 368 [1888]) hergestellt werden, findet jedoch keine technische Verwendung (vgl. *D. R. P.* 269 214).

p-Chlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* 47,5°, Kp 213 – 214°, kann aus p-Chlortoluol nach denselben Methoden hergestellt werden wie die isomere o-Verbindung. Auch der technisch leicht zugängliche p-Aminobenzaldehyd ist ein geeignetes Ausgangsmaterial. Hat man ein Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd, so kann man es nach den Angaben des *D. R. P.* 98229 (*Ciba*) mit rauchender Schwefelsäure bei etwa 85° trennen, wobei die o-Verbindung sulfuriert wird, während die p-Verbindung unverändert bleibt. Auch durch Behandeln des Gemisches mit Salpeterschwefelsäure kann nach dem *D. R. P.* 102 745 (*Ciba*) eine Trennung erfolgen, indem nur die o-Verbindung nitriert wird, während der p-Chlorbenzaldehyd nicht angegriffen wird und mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Er hat übrigens bis jetzt keine technische Verwendung gefunden. Vorschläge für technische Verwendung s. in den *D. R. P.* 227 105, 233 037, 252 287, 269 214.

Über die Gewinnung aus Chlorbenzol, Kohlenoxyd und Salzsäure s. *D. R. P.* 281 212.

2,5-Dichlorbenzaldehyd, *Schmelzp.* 57 – 58°, *Kp* 230 – 233°, dürfte technisch wohl durch Behandeln von Benzaldehyd mit Antimonpentachlorid bei Gegenwart von Jod (R. GNEHM, *A. P.* 315 932, derselbe und E. BÄNZIGER, *B.* **29**, 875 [1896]; *A.* **296**, 62 [1897]) erhalten werden. Er dient zur Herstellung von Neusolidgrün und Firnblau; jedoch wird hierzu nicht der reine Dichlorbenzaldehyd benutzt,

sondern das rohe Aldehydgemisch, das noch Chlorbenzaldehyd und geringe Mengen des isomeren 3,4-Dichlorbenzaldehydes enthält.

2,6-Dichlorbenzaldehyd, *Schmelzp* 71°, entsteht durch Verseifung von 2,6-Dichlorbenzalchlorid mit *konz.* Schwefelsäure bei 55°. Ausführliche Angaben über seine Herstellung sowie über die Gewinnung des als Ausgangsmaterial dienenden 2,6-Dichlortoluols s. FIERZ, Farbenchemie, 3. Aufl. S 102. Der Aldehyd dient für die Gewinnung von Eriochrom-Azurol.

Nitrobenzaldehyde.

Von den drei isomeren Nitrobenzaldehyden entsteht bei der direkten Nitrierung des Benzaldehydes hauptsächlich die m-Nitroverbindung. Hält man bei der Nitrierung des Benzaldehyds die Temperatur sehr niedrig (etwa 0°), so kann bis 20% o-Nitrobenzaldehyd entstehen (BRADY und HARRIS, *Journ. chem. Soc. London*, **123**, 484 [1923]; H. H. HODGSON und H. G. BEARD, *Journ. Soc chem. Ind.* **45**, T 91 [1926]). Die Isomeren werden synthetisch aus den entsprechenden Nitrotoluolen oder Nitrozimtsäuren gewonnen.

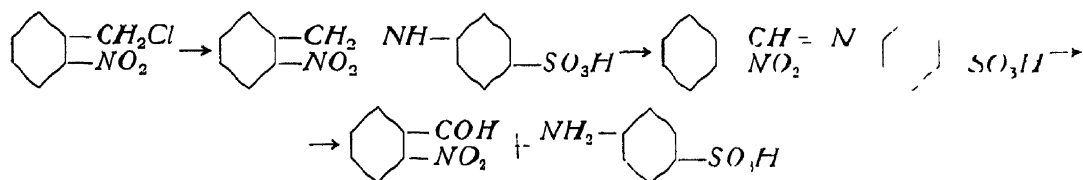
o-Nitrobenzaldehyd bildet lange hellgelbe, bei 46° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind. Trotz intensiver Arbeit fehlt bis heute noch eine gute Darstellungsmethode dieser Verbindung, die wegen ihrer Überführbarkeit in Indigo ein gewisses Interesse hatte. Als Ausgangsmaterial für die technische Herstellung kommt nur o-Nitrotoluol in Betracht, da die von P. FRIEDLÄNDER und R. HENRIQUES (*B.* **14**, 2803 [1881]) aufgefundene und von A EINHORN (*B.* **17**, 121 [1884]) verbesserte Methode, wonach o-Nitrozimtsäure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol oxydiert wird, zu kostspielig ist.

Für die Umwandlung von o-Nitrotoluol in Nitrobenzaldehyd kann man zweierlei Wege einschlagen:

1. Man oxydiert das Nitrotoluol direkt zum Aldehyd, u zw. geht dies am besten unter Benutzung des in den *D R. P* 101 221, 107 722 (*Monnet*) beschriebenen Verfahrens, das darin besteht, daß man das o-Nitrotoluol derart mit Braunstein und Schwefelsäure bei etwa 40° oxydiert, daß immer ein Überschuß des Nitroderivates vorhanden ist Das Verfahren wurde aber wieder verlassen, da nur 10% des in Arbeit genommenen o-Nitrotoluols in Aldehyd verwandelt wurden, ein Teil wurde zu o-Nitrobenzoesäure weiter oxydiert, und weitaus der größte Teil blieb unverändert.

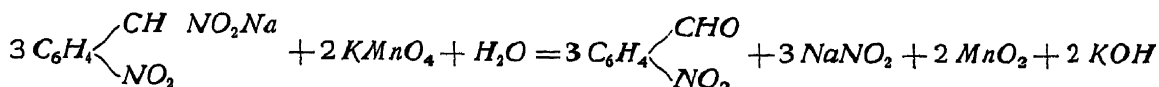
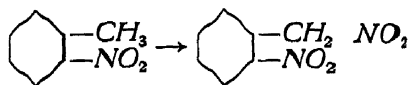
2. Das zweite Verfahren, um dessen Umarbeitung sich in erster Linie HOMOLKA (*M L B*) große Verdienste erworben hat, benutzt die Chlorierungsprodukte des o-Nitrotoluols als Ausgangsmaterial. Bekanntlich verlauft die Chlorierung des o-Nitrotoluols nicht glatt, indem, wie aus dem *D. R P.* 104 360 (*Kalle*) hervorgeht, neben o-Nitrobenzylchlorid o-Chlortoluol und Chlorbenzylchlorid sich bilden Dieses rohe Produkt wird nun gemäß den *D R P* 91503, 92084, 93539 (*M L B*) mit Anilin oder Sulfanilsäure in o-Nitrobenzylanilin-sulfosäure verwandelt und dann durch Oxydation mittels Kaliumbichromats oder Kaliumpermanganats in wässeriger Lösung zur entsprechenden Nitrobenzyliden-sulfanilsäure oxydiert Durch darauffolgende Behandlung mit Mineralsäuren läßt sich diese Verbindung in o-Nitrobenzaldehyd und Sulfanilsäure aufspalten, wobei letztere wieder in den Kreislauf zurückgeht Man kann aber auch derart verfahren, daß man zuerst aus dem Chlorierungsöl des

$$\begin{matrix}-CH_2Cl\\-NO_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}-CH_2\;\;NH-\\-NO_2\end{matrix}\!\!\!\quad -SO_3H \rightarrow \begin{matrix}CH=N\\NO_2\end{matrix}\quad SO_3H \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}-COH\\-NO_2\end{matrix} + NH_2- \quad -SO_3H$$

o-Nitrotoluols nach den Angaben des *D R P* 104 360 das darin enthaltene o-Nitrobenzylchlorid durch Behandeln mit Alkohol und Natriumacetat in den o Nitrobenzylester überführt, diesen zu o-Nitrobenzylalkohol verseift, das erhaltene Rohprodukt durch Behandeln mit Dampf von dem unveränderten o-Nitrotoluol abtrennt und schließlich den zurückbleibenden o-Nitrobenzylalkohol oxydiert Man kann auch nach dem *D. R P* 128 046 (*Griesheim*) das rohe, durch die Chlorierung von o-Nitrotoluol bei höherer Temperatur gewonnene Chlorierungsprodukt bei 80 - 90° mit wässeriger Alkalicarbonatlösung verrühren und das so gewonnene Gemisch von o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol, das noch o-Nitro- und o-Chlortoluol enthält, gemäß den Angaben des *D R P.* 128 898 (*Griesheim*) einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterwerfen, wobei zuerst o-Chlortoluol, dann o-Nitrotoluol, hierauf o-Chlorbenzylalkohol und schließlich der am höchsten siedende o-Nitrobenzylalkohol übergeht. Diesen kann man dann gemäß den Angaben des *D R P* 48722 mit Bleisuperoxyd oder Salpetersäure (*D R P* 104 360 und 106 712, *Kalle*) zum o-Nitrobenzaldehyd oxydieren.

Ein interessantes Verfahren zur Gewinnung von o-Nitrobenzaldehyd hat *Monnet* in den *D R P.* 239 953, 246 381, 237 358, 246 659 beschrieben Darnach wird o-Nitrotoluol mit mäßig starker Salpetersäure derart behandelt, daß o-Nitrophenylnitromethan entsteht, indem z. B durch das auf 140° erhitzte o-Nitrotoluol Salpetersäure von 100% in Dampfform durchgetrieben wird, wobei neben o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrobenzaldehyd 70% o-Nitrophenylnitromethan (auf verbrauchtes o-Nitrotoluol berechnet) entstehen Durch Oxydation in neutraler wässeriger Lösung (*D. R. P* 237 358), ev. unter Zusatz von Magnesiumsulfat (*D. R P.* 246 659), wird dann der reine o-Nitrobenzaldehyd gewonnen:

$$C_6H_4(CH_3)(NO_2) \rightarrow C_6H_4(CH_2\,NO_2)(NO_2)$$

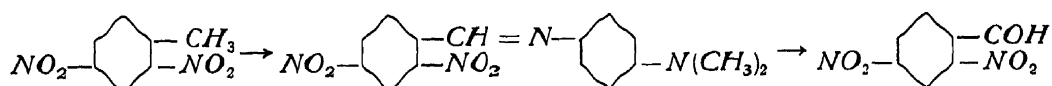
$$3\,C_6H_4\begin{matrix}CH\;NO_2Na\\NO_2\end{matrix} + 2\,KMnO_4 + H_2O = 3\,C_6H_4\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix} + 3\,NaNO_2 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH$$

Das von J. THIELE und E. WINTER (*A* **311**, 356 [1900]) aufgefundene Verfahren des *D. R. P* 121 788 (*Bayer*), wonach o-Nitrotoluol direkt mit Chromsäure bei Gegenwart von Eisessig und Essigsäureanhydrid zu o-Nitrobenzaldehyddiacetat oxydiert und dieses zum Aldehyd verseift wird, besitzt keinerlei technisches Interesse, das gleiche gilt von der von A. REISSERT (*B.* **30**, 1042 [1897]) angegebenen Methode, wonach o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Permanganatlösung oder mit Chromsäure in o-Nitrobenzaldehyd verwandelt wird

Der o-Nitrobenzaldehyd diente während kurzer Zeit für die Herstellung von Indigo und wird heute noch zur Gewinnung von Indigosalz (*Kalle*), das aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon besteht, benutzt.

m-Nitrobenzaldehyd, *Schmelzp.* 58°, Kp_{23} 164°, läßt sich sehr leicht durch Nitrieren von Benzaldehyd herstellen. Zu seiner Gewinnung werden 110 *g* Salpeter in *konz.* Schwefelsäure aufgelöst, bei einer 30—35° nicht übersteigenden Temperatur 100 *g* Benzaldehyd hinzugefügt und die Mischung nach beendigter Nitrierung auf Eis gegossen (P. FRIEDLÄNDER und R. HENRIQUES, *B* **14**, 2802 [1881]). Der abgeschiedene rohe m-Nitrobenzaldehyd wird durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit und ev. aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Er dient hauptsächlich zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen und insbesondere zur Herstellung von m-Oxybenzaldehyd.

p-Nitrobenzaldehyd schmilzt bei 106° und wird am zweckmäßigsten durch Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit Bleinitrat oder Kupfernitrat hergestellt Nach einer zurückgezogenen Patentanmeldung von A. FAUST werden 10 Tl. p-Nitrobenzylchlorid mit 50 Tl Bleinitrat und 100 Tl Wasser 20—24 h zum Sieden erhitzt, der beim Erkalten ausgeschiedene p-Nitrobenzaldehyd nach dem Waschen wieder in Wasser gelöst und durch Zusatz von Soda das Blei ausgefällt. Aus der siedend heiß filtrierten Lösung scheidet sich dann der p-Nitrobenzaldehyd beim Erkalten in Blättchen ab An Stelle des Bleinitrates können auch 100 cm^3 einer gesättigten wässerigen Lösung von Kupfernitrat zur Umsetzung benutzt werden Er ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich Auffallend ist seine relative Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, indem z B *konz* Salpetersäure beim Kochen kaum einwirkt Der p-Nitrobenzaldehyd findet keine technische Verwendung. Das gleiche gilt von dem

2,4-Dinitrobenzaldehyd, der nach den Angaben von P. COHN und P FRIEDLÄNDER (*B* **35**, 1266 [1902]) durch Oxydation von Dinitrobenzylalkohol erhalten werden kann. Recht gut verläuft auch die von F SACHS (*B* **35**, 1228, *D R P* 121 745) aufgefundene Reaktion. Diese beruht darin, daß man 2,4-Dinitrotoluol mit p-Nitrosodimethylanilin, z B zu dem entsprechenden Anil

$$NO_2{-}C_6H_3(CH_3)(NO_2) \rightarrow NO_2{-}C_6H_3(CH{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2)(NO_2) \rightarrow NO_2{-}C_6H_3(COH)(NO_2)$$

kondensiert, das dann durch Behandeln mit Säuren unter Bildung von Dinitrobenzaldehyd aufgespalten wird Das Produkt hat keine technische Verwendung bis jetzt gefunden

Aminobenzaldehyde.

Von den 3 Aminobenzaldehyden haben ausschließlich der p-Aminobenzaldehyd und seine Alkylderivate technisches Interesse.

Der p-Aminobenzaldehyd wird am zweckmäßigsten nach den Angaben des erloschenen *D. R. P.* 86874 (*Geigy*) aus p-Nitrotoluol, Schwefel und Natronlauge hergestellt.

12 Tl. Schwefelblumen werden mit 20 Tl Ätznatron in 160 Tl Wasser gelöst und hierauf eine Lösung von 20 Tl p-Nitrotoluol in 80 Tl Alkohol hinzugefügt, man erhitzt 1½ h am Rückflußkühler, wobei sich die Masse dunkelbraun färbt Hierauf wird Alkohol und eine geringe Menge von p-Toluidin mit Dampf abgetrieben und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 11 Tl polymerisierter gelber Aminobenzaldehyd

Bei der technischen Herstellung des p-Aminobenzaldehydes trennt man den nach dem Abtreiben des p-Toluidins aus der Lauge beim Erkalten sich krystallinisch ausscheidenden Aldehyd durch Filtration, wascht ihn mit Salzlosung aus und dampft Lauge und Waschwasser stark ein Bei dem nun folgenden Ansauern scheidet sich ein Gemisch von Schwefel und polymerisiertem Aminobenzaldehyd aus, aus dem der Schwefel durch Behandeln mit Natronlauge entfernt wird

Der Aldehyd kann ferner nach den Angaben des *D. R. P.* 106 509 durch Reduktion von p-Nitrobenzylalkohol oder durch Erhitzen von Losungen des polymeren Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohols (*Kalle, D. R. P.* 89601) dargestellt werden, jedoch sind diese Methoden weniger zu empfehlen als das von SANDMEYER aufgefundene Verfahren aus p-Nitrotoluol

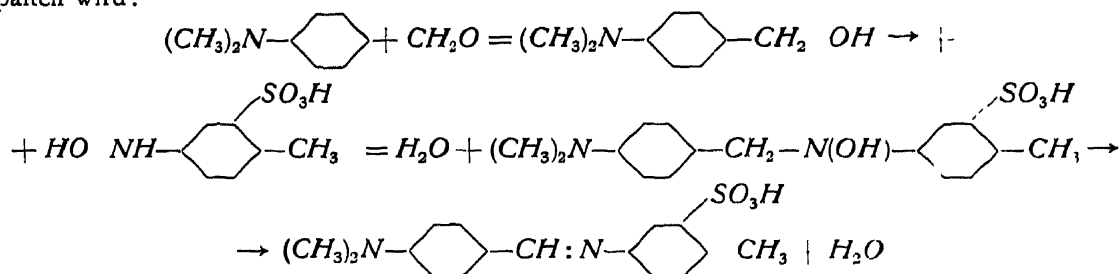
Mit dem polymeren p-Aminobenzaldehyd lassen sich die gleichen Umsetzungen vornehmen, wie mit der bei 69,5—71,5° schmelzenden monomolekularen Modifikation (R. WALTHER und O KAUSCH, *Journ. prakt Chem* [2] **56**, 98, 117 [1897], *Ztschr. Farbenind.* **2**, H. 5 [1903]). Verwendung zur Darstellung von Chromazonrot A und Chromazonblau K, von Azofarbstoffen, die sich zum Färben von Celluloseestern eignen: *I. G., D. R. P.* 433 349.

p-Dimethylaminobenzaldehyd wird zweckmäßig aus Dimethylaminobenzylalkohol hergestellt, u. zw ist es nicht notwendig, diesen Alkohol rein herzustellen, sondern man kann vielmehr direkt die Losung benutzen, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Salzsaure entsteht Dieser Dimethylaminobenzylalkohol kann nach den Angaben des *D R P* 103 578 (*Geigy*) durch Behandeln mit aromatischen Hydroxylaminverbindungen zur Benzylidenverbindung kondensiert werden, die dann durch Sauren oder Alkalien in Dimethylaminobenzaldehyd und Amin aufgespalten wird.

$$COH-\langle\;\rangle-N(CH_3)_2$$

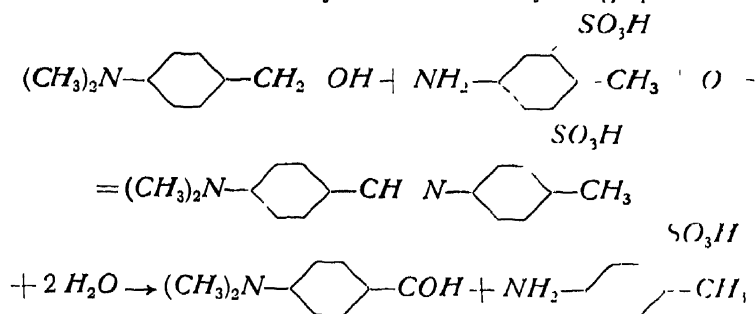
$$(CH_3)_2N-\langle\;\rangle+CH_2O=(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH_2\ OH\rightarrow +$$

$$+HO\ NH-\langle\;\rangle(SO_3H)-CH_3\ =H_2O+(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH_2-N(OH)-\langle\;\rangle(SO_3H)-CH_3\rightarrow$$

$$\rightarrow(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH:N-\langle\;\rangle(SO_3H)\ CH_3+H_2O$$

Gute Resultate liefert auch das von J WALTER, *D R P.* 118 567, angegebene Verfahren, wonach der in Losung aus Formaldehyd und Dimethylanilin hergestellte Dimethylaminobenzylalkohol mit Kaliumbichromat oder Kupferchlorid bei Gegenwart von toluidin-sulfosaurem Natrium oxydiert wird Hierbei entsteht ein Kondensationsprodukt von Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Toluidin-sulfosaure, aus dem durch Kochen mit Soda der Dimethylaminobenzaldehyd abgespaltet werden kann

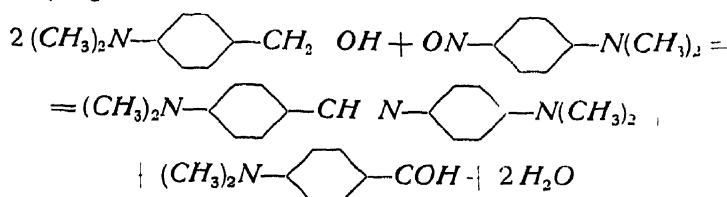
$$(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH_2\ OH+NH_2-\langle\;\rangle(SO_3H)-CH_3+O=$$

$$=(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH\ N-\langle\;\rangle(SO_3H)-CH_3$$

$$+2\,H_2O\rightarrow(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-COH+NH_2-\langle\;\rangle(SO_3H)-CH_3$$

Die beste Methode fur die Gewinnung dieser Verbindung durfte aber die von F ULLMANN und B FREY (*B* 37, 858 [1904]) angegebene Methode sein Hierbei wird zur Oxydation des Dimethylaminobenzylalkohols p-Nitrosodimethylanilin verwendet, wobei Dimethylaminobenzyliden-aminodimethylanilin entsteht, aus dem durch Behandeln mit salpetriger Saure oder mit Formaldehyd reiner Dimethylaminobenzaldehyd gewonnen werden kann

$$2\,(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH_2\ OH+ON-\langle\;\rangle-N(CH_3)_2=$$

$$=(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-CH\ N-\langle\;\rangle-N(CH_3)_2$$

$$+(CH_3)_2N-\langle\;\rangle-COH+2\,H_2O$$

Fur die Herstellung werden 5 *g* Dimethylanilin in 10 *cm*³ rauchender Salzsaure gelost, erst 4 *cm*³ 40%ige Formaldehydlosung und dann 5 *g* salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzugefugt Beim Erwarmen auf dem Wasserbade farbt sich die Masse braun, gerat in lebhaftes Sieden und scheidet

nach beendigter Reaktion das salzsaure Salz der Benzylidenverbindung in roten Nadeln ab, die filtriert werden Zur Gewinnung des freien Aldehydes werden 5 *g* dieser Verbindung in 20 *cm*^{3} verdunnter Salzsaure gelost, durch Zusatz von Eis auf 0° abgekuhlt und mit einer Losung von 1,3 *g* Natriumnitrit diazotiert Sobald freie salpetrige Saure nachweisbar ist, wird der gebildete Dimethylaminobenzaldehyd mit Natriumacetat als olige, bald krystallinisch erstarrende Masse ausgefällt und mittels der Bisulfitverbindung gereinigt (vgl T INGVALDSEN und L. BAUMANN, *Chem Ztrlbl.* **1920**, III, 84). Er bildet farblose, bei 73° schmelzende Blattchen Kp_{43} 200° Er dient für die Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, z. B Saureviolett 6 B

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich auch Diathylanilin, Chlordimethylanilin, alkylierte o-Toluidine u. s. w in die entsprechenden Aldehyde verwandeln. Auch zur Herstellung von Oxyaldehyden eignet sich diese Methode ebenso wie die obigen von J WALTER im *D. R P* 118 567 und von *Geigy* im *D R. P* 105 795 angegebenen Verfahren, jedoch sind die Ausbeuten speziell an Salicylaldehyd nicht sehr befriedigend

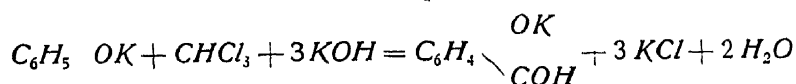
Oxybenzaldehyde.

o-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure, ist ein angenehm riechendes Ol, das sich im flüchtigen Öl der Blüten von Spiraea ulmaria und im Kraut verschiedener Spiräen findet. Bei −20° erstarrt es zu großen Krystallen. *Kp* 197°; D^{4}_{4} 1,1626; D^{15}_{15} 1,1530. Der Aldehyd ist in Wasser nicht unbeträchtlich loslich, mischbar mit Alkohol und Ather. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung, zersetzt schon in der Kälte kohlensaure Alkalien und reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. In Ammoniak löst er sich mit gelber Farbe. Mit Kupfersulfat gibt er eine Fallung, die von Ammoniak nicht gelost wird. Seine Verbindungen mit Alkalibisulfiten sind schwer löslich. Bei der Oxydation von Salicylaldehyd entsteht Salicylsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam Saligenin. Das Oxim schmilzt bei 57°, das Phenylhydrazon bei 142°. Der Aldehyd dient zur Herstellung von Cumarin und Farbstoffen.

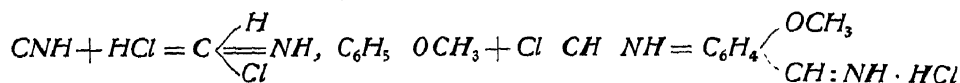
m-Oxybenzaldehyd krystallisiert aus Wasser in weißen, bei 108° schmelzenden Nadeln, die eigentumlich stechend riechen und in Benzol und Alkohol leicht löslich, in Ligroin unloslich sind. Kp_{50} 191°; *Kp* 240° Eisenchlorid gibt eine schwach violette Färbung. Die Verbindung mit Natriumbisulfit ist leicht löslich. Das Oxim schmilzt bei 87,5°, das Phenylhydrazon bei 130°. Mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen und ihren Sulfosäuren u. s w kondensiert sich der Aldehyd zu Triphenylmethanfarbstoffen (Patentblaugruppe).

p-Oxybenzaldehyd bildet farblose Nadeln von schwachem, aber angenehm aromatischem Geruch. Sie sind schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, leicht in Alkohol und Äther *Schmelzp.* 115−116°. Die Verbindung ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, aber unzersetzt sublimierbar. Mit Eisenchlorid gibt sie eine schwach violette Färbung, mit Natriumbisulfit eine leicht losliche Doppelverbindung. Der Aldehyd lost sich in Ammoniak farblos; sein Kupfersalz wird von uberschussigem Ammoniak leicht aufgenommen. Schmelzendes Atzkali führt ihn in p-Oxybenzoesaure über. Das Oxim schmilzt bei 72−73°, das Phenylhydrazon bei 177−178°. Der Aldehyd dient zur Darstellung von Anisaldehyd (s. Riechstoffe)

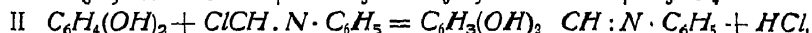
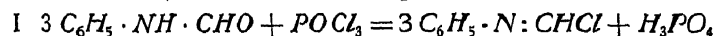
Für die Herstellung der Oxybenzaldehyde sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, die aber nur zum allergeringsten Teil technisch Anwendung finden In erster Linie sei hier das Verfahren erwähnt, wonach Oxyaldehyde durch Einwirkung von Chloroform und Alkalien auf die entsprechenden Phenole entstehen

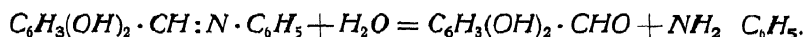
$$C_6H_5 \cdot OK + CHCl_3 + 3\,KOH = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown COH \end{matrix} + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

Diese Reaktion gestattet also, den Formylrest in die Phenole einzufuhren, und wurde im Jahre 1876 von K REIMER (*B.* **9**, 423 [1876]) entdeckt, von F. TIEMANN und seinen Mitarbeitern angewendet und fuhrt den Namen REIMER-TIEMANNsche Reaktion Unter Verwendung von Phenol entsteht ein Gemisch von o- und p-Oxybenzaldehyd. Das Verfahren wird im großen ausgeführt Die Methode ist ubrigens allgemein anwendbar und kann z. B. auch zur Umwandlung von Guajacol in Vanillin dienen

L. Gattermann (*B* **31**, 1149 [1898]) leitet in Gemische von Phenolen oder Phenoläthern und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gasförmige Salzsäure ein, wobei zunächst Aldimidchlorhydrate entstehen, die durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in den entsprechenden Aldehyd umgewandelt werden. An Stelle des Aluminiumchlorids kann auch Chlorzink verwendet oder die Reaktion ohne Kondensationsmittel durchgeführt werden (L. Gattermann und M. Köbner (*B* **32**, 278, 286 [1899] sowie *D. R. P.* 106 508). Statt der Blausäure ist auch Zinkcyanid verwendbar (R. Adams und I. Levine, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2373 [1923]). Eine technische Anwen-

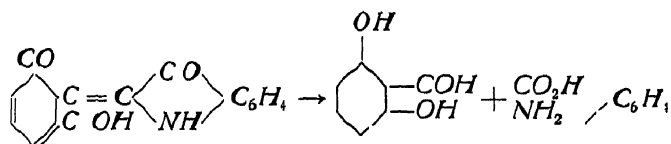
$$CNH + HCl = C{\overset{H}{\underset{Cl}{\lessgtr}}}NH,\quad C_6H_5 \cdot OCH_3 + Cl \cdot CH : NH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\ CH:NH\cdot HCl\end{matrix}\right.$$

dung hat diese sowie die folgende, von O. Dimroth und R. Zoeppritz (*B* **35**, 993 [1902]; vgl. T. B. Johnson und F. W. Lane, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 348 [1921]) angegebene Methode nicht gefunden. Nach Dimroth entstehen aromatische Oxyaldehyde dadurch, daß man durch Behandeln von Formanilid mit Phosphoroxychlorid Formanilidimidchlorid herstellt, das mit mehrwertigen Phenolen, wie z. B. Resorcin, sich nach Gleichung II umsetzt:

$$\text{I}\quad 3\,C_6H_5\cdot NH\cdot CHO + POCl_3 = 3\,C_6H_5\cdot N:CHCl + H_3PO_4$$

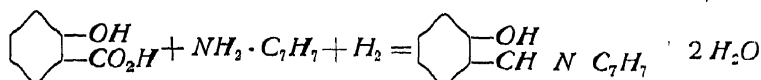
$$\text{II}\quad C_6H_4(OH)_2 + ClCH:N\cdot C_6H_5 = C_6H_3(OH)_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + HCl,$$

wobei das Resorcinaldehydanil sich bildet, das dann mit Alkalien in Resorcinaldehyd und Anilin gespalten wird:

$$C_6H_3(OH)_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_3(OH)_2\cdot CHO + NH_2\cdot C_6H_5.$$

Eine eigenartige Reaktion zur Darstellung von Aldehyden der aromatischen Reihe mit mindestens einer Oxygruppe in benachbarter Stellung zur Aldehydgruppe wurde von P. Friedländer (*B.* **41**, 1035 [1908]; *D. R. P.* 209 910) aufgefunden. Das Verfahren besteht darin, daß man die aus α-Isatinderivaten und Verbindungen der aromatischen Reihe mit der Atomgruppe $CH_2 \cdot CO$ oder $CH : C(OH)$ erhaltlichen Farbstoffe mit Alkalien bis zur erfolgten Spaltung behandelt.

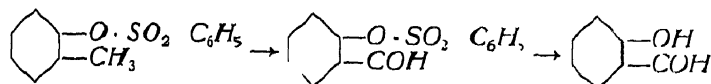
So entsteht z. B. der Resorcinaldehyd, wie folgt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\ OH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \cdot NH \rightarrow C_6H_3(OH)\left\langle\begin{matrix}COH\\ OH\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\ NH_2\end{matrix}\right.$$

Jedoch dürfte dieses Verfahren keine technische Verwendung finden.

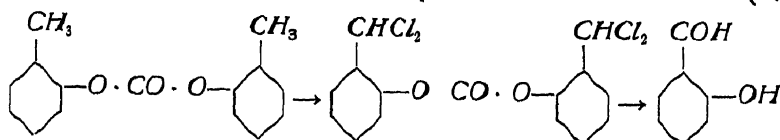
Des ferneren hat H. Weil (*D. R. P.* 196 239 sowie *B.* **41**, 4147) beobachtet, daß bei der Reduktion von aromatischen o-Oxycarbonsäuren mittels Amalgams bei Gegenwart von Borsäure unter Zusatz von aromatischen Basen die entsprechenden Oxyaldehyde entstehen. Aus Salicylsäure und p-Toluidin entsteht bei der Reduktion die entsprechende Schiffsche Base, aus der leicht

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CO_2H\end{matrix}\right. + NH_2\cdot C_7H_7 + H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH:N\cdot C_7H_7\end{matrix}\right. + 2\,H_2O$$

mit Säuren der o-Oxybenzaldehyd abgeschieden werden kann. Obwohl die Ausbeute 60% beträgt, dürfte die Methode kein technisches Interesse besitzen, es sei denn, daß an Stelle des Natriumamalgams eine elektrolytische Reduktionsmethode benutzt werden könnte. Eine Modifikation des Verfahrens – man bindet den entstehenden Aldehyd an Bisulfit – beschreibt die Semet-Solvay Company (*A. P.* 1 427 400).

Eine sehr brauchbare Methode zur Herstellung von Oxybenzaldehyden ist im *D. R. P.* 162 322 der *BASF* beschrieben. Das Verfahren besteht darin, daß man die Kresolester der Arylsulfosäuren mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot C_6H_5\\ COH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ COH\end{matrix}\right.$$

und durch Verseifung aus den Oxydationsprodukten die freien Aldehyde gewinnt. Da die Arylsulfosäureester sehr leicht aus Arylsulfochloriden (Benzol-, p-Toluolsulfochlorid) und den Kresolen entstehen und die Oxydation ganz gut verläuft, so dürfte dieses Verfahren eines der besten für die Herstellung von Salicylaldehyd sein.

F. Raschig, Ludwigshafen, hat das Problem, die Kresole in die entsprechenden Oxyaldehyde zu verwandeln, in anderer Weise gelöst (*D. R. P.* 233 631). Er verwandelt nämlich die Kresole in die entsprechenden Säureester (Kresolcarbonat,

$$CH_3C_6H_4-O\cdot CO\cdot O-C_6H_4CH_3 \rightarrow CHCl_2C_6H_4-O\cdot CO\cdot O-C_6H_4CHCl_2 \rightarrow COH\,C_6H_4-OH$$

Kresolphosphat, Kresolarylsulfosäureester, Benzoylkresol), die dann beim Behandeln mit Chlor bei erhöhter Temperatur in Kresolester übergehen, die in der Seitenkette chloriert sind. Durch Verseifen werden dann direkt die Oxyaldehyde gewonnen

Aus dem dichlorierten o-Kresolcarbonat $CO(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl)_2$ kann man durch Kochen mit Hexamethylentetramin in verdünntem Alkohol u. s. w. gleichfalls Salicylaldehyd gewinnen, ein Verfahren von allgemeiner Bedeutung (FABRIQUES DE PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE DE LAIRE, Issy, *D R. P.* 268 786)

Schließlich eignen sich auch die oben angegebenen Verfahren, welche zur Darstellung von p-Dimethylamino-benzaldehyd dienen, zur Gewinnung von Oxyaldehyden (*Geigy, D. R. P.* 105 798, J. WALTER, *D R. P.* 118 567, Verfahren von ULLMANN-FREY).

Zur Darstellung von technischem m-Oxybenzaldehyd geht man vom m-Nitrobenzaldehyd aus. Man reduziert ihn zu Aminobenzaldehyd und ersetzt in letzterem die NH_2-Gruppe durch Hydroxyl in üblicher Weise (F. TIEMANN und R. LUDWIG, *B.* **15**, 2044 [1882]; *M L.B., D. R. P.* 18016; F. RIECHE, *B.* **22**, 2348 [1889]).

Die Reduktion des Nitrobenzaldehydes wird zweckmäßig nach dem *D. R P* 66241 (*M L B*) vorgenommen 680 Tl Eisenvitriol werden in 2000 Tl Wasser gelöst und mit 250 Tl. Schlämmkreide verrührt Zu der kochenden Flüssigkeit läßt man langsam eine Lösung von 60 Tl. m-Nitrobenzaldehyd in 120 Tl Bisulfit von 30% $NaHSO_3$ und 500 Tl Wasser einfließen Es wird heiß abgepreßt und mit Alkalien der Anhydro-m-aminobenzaldehyd abgeschieden Dieser wird in Säuren gelöst, mit Nitritlösung versetzt und die Diazoniumlösung erst auf 60° und dann zum Sieden erhitzt Der gebildete m-Oxybenzaldehyd wird ausgezogen und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt Andere Reduktionsmethoden verwenden die NATIONAL ANILINE & CHEMICAL COMPANY, New York (*A P.* 1 419 695) sowie die BRITISH DYESTUFFS CORP, LTD und K H HODGSON (*E. P.* 232 392 [1924])

Oxyaldehydderivate sind Anisaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal (s. Riechstoffe)

Benzaldehydsulfosäuren.

Benzaldehyd-o-sulfosäure wird aus ihrem Bariumsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure als dicker Sirup erhalten. Ihr Phenylhydrazon bildet einen gelben, aus Nädelchen bestehenden Niederschlag (*Schmelzp.* 174,5°) Mit fuchsinschwefliger Säure liefert sie eine starke Rotviolettfärbung. Das Natriumsalz ist ein weißes Krystallpulver oder besteht aus langen, sehr gut ausgebildeten Prismen. Aus Alkohol krystallisiert es beim schnellen Erkalten der Lösung in kleinen Blättchen Es ist in Wasser ungemein leicht löslich, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Das Bariumsalz bildet schwerlösliche, zu Büscheln vereinigte Prismen (R. GNEHM und R. SCHULE, *A* **299**, 363 [1898]).

(Formel: Benzolring mit —CHO und —SO_3H)

Zur Darstellung (*Geigy, D. R P.* 88952) geht man vom o-Chlorbenzaldehyd aus, dessen Halogen man durch die Sulfogruppe ersetzt.

Man verdünnt 50 *l* 40%ige Natriumbisulfitlösung mit 150 *l* Wasser, neutralisiert sie genau mit Natronlauge, fügt 20 *kg* o-Chlorbenzaldehyd hinzu und erhitzt die Mischung 8h im Autoklaven auf 190–200° (Ölbadtemperatur) Zweckmäßig ist es, die Luft im Autoklaven durch Kohlensäure zu verdrängen. Der Druck im Innern braucht 8 *Atm.* nicht zu überschreiten Nach dem Erkalten fügt man 13 *kg* Schwefelsäure hinzu, verjagt durch Kochen die überschüssige schweflige Säure sowie geringe Mengen unveränderten Chlorbenzaldehyds, filtriert nach dem Erkalten und kann nun die Flüssigkeit, die außer der Benzaldehydsulfosäure nur noch Glaubersalz enthält, direkt zur Herstellung von Farbstoffen verwenden Durch Konzentrieren und Abkühlen kann man die Hauptmenge des Natriumsulfats zum Auskrystallisieren bringen und entfernen. Dampft man dann zur Trockne und kocht den Rückstand mit Sprit aus, so geht nur das benzaldehydsulfosaure Natrium in Lösung

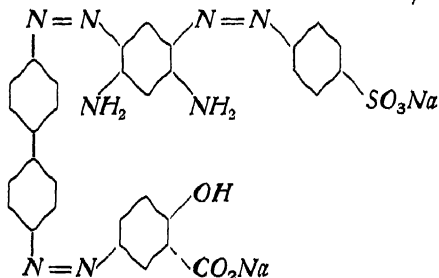
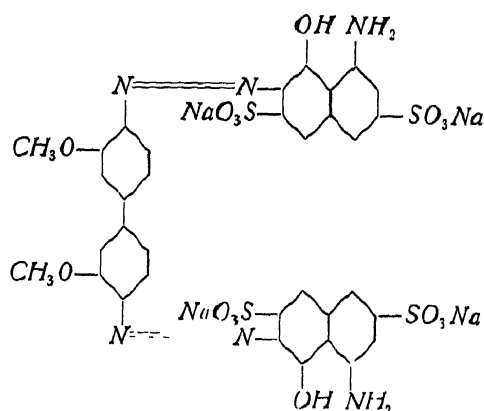
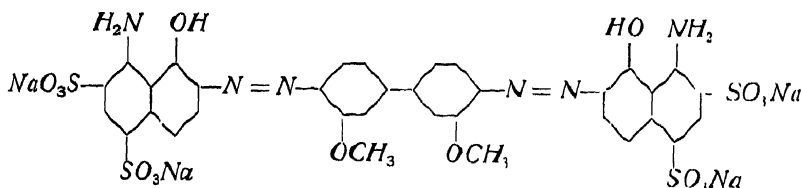
Ein anderes Darstellungsverfahren beruht auf der Oxydation von Stilben-o-disulfosäure mit Permanganatlösung (LEVINSTEIN, *D. R P.* 119 163)

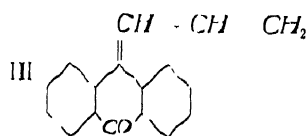
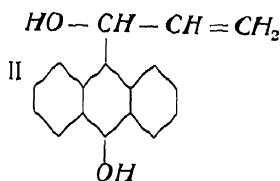
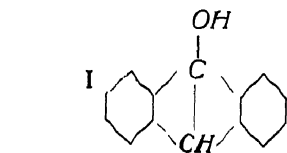
Die Verbindung dient zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen (R. GNEHM und R. SCHULE, *A.* **299**, 367 [1898]; cf *D R P* 89397, 90486, 90487, 93701), indem man sie mit Dialkylanilinen, Dialkyl-m-aminophenolen und deren Sulfosäuren kondensiert Mit Äthylbenzylanilinsulfosäure entsteht z. B. das Erioglaucin, Eriochromcyanin. Herstellung von künstlichen Gerbstoffen *M. L B, D R. P.* 423 033.

Benzaldehyd-2,4-disulfosäure kann nach dem *D. R. P.* 98321 von *Geigy* durch Erhitzen von 2,4-Dichlorbenzaldehyd mit Natriumsulfitlauge unter Druck auf

190—200° erhalten werden. Zweckmäßiger dürfte jedoch die Herstellung durch Oxydation der Toluol-2,4-disulfosäure mit Braunstein und rauchender Schwefelsäure erfolgen (*Sandoz, D. R. P.* 154528). Ausführliche Angaben darüber macht FIERZ, Farbenchemie S. 156, III Aufl. Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ihr Natriumsalz krystallisiert mit 2 *Mol* H_2O, ist schwer in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich und bildet ein gelbes leichtlösliches Phenylhydrazon. Die Säure dient zur Herstellung von Xylenblau VS, AS (*Sandoz*) *F. Ullmann, G. Cohn.*

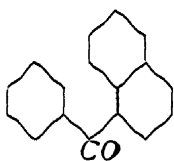
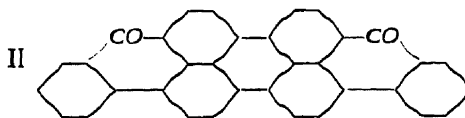
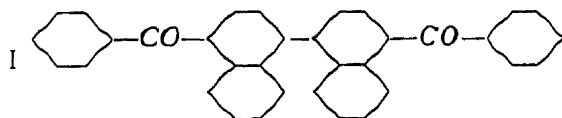
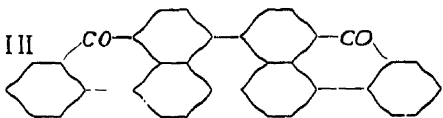
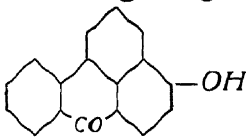
Benzamin-Farbstoffe sind substantive Farbstoffe der *I. G.*

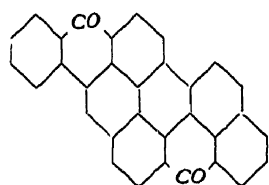
Benzaminbraun 3 G 767, substantiver Trisazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* Salicylsäure und m-Phenylendiamin unter schließlichem Hinzutritt von 1 *Mol.* Diazosulfanilsäure. Rotbraunes Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich

Benzaminreinblau 765, substantiver Disazofarbstoff von HOFFMANN 1890 hergestellt, aus Dianisidin und 2 *Mol. H*-Säure. *D. R. P.* 74593 (*Friedländer* 3, 684) Blauschwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich. Lebhaftes Blau, gut egalisierend, sehr bügel-, alkali- und säureecht, aber mäßig lichtecht

Benzaminreinblau FF,

substantiver Disazofarbstoff [1894] aus Dianisidin und 2 *Mol* 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure. Noch lebhafteres Blau als das vorige. Durch Nachkupfern grüner und lichtechter. Sehr gut sind auch hier Bügel-, Alkali- und Säureechtheit. Auch für Leinen, Halbwolle, Halbseide und Kunstseide verwendet *Ristenpart*

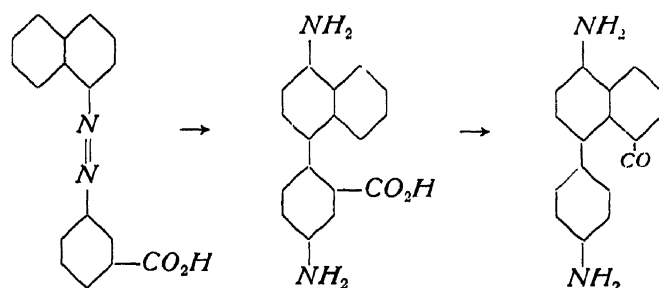
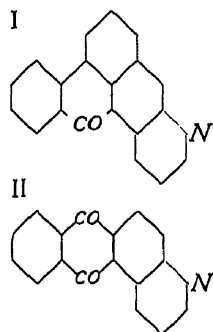
Benzanthron, $C_{17}H_{10}O$, ist ein von O. BALLY entdeckter Körper, dem die beistehende Konstitutionsformel zukommt (*B.* 38, 194 [1905], O. BALLY und R. SCHOLL, *B.* 44, 1656 [1911]). Er entsteht durch Kondensation von Anthranol (I) mit Glycerin und Schwefelsäure, wobei man als Zwischenprodukte eine aldolartige Substanz (II) und ein Allylidenanthron (III) anzunehmen hat. Vgl. dagegen H. MEERWEIN (*Journ. prakt. Chem.* [2] 97, 234 [1918]). Glatter soll die Bildung des Benzanthrons verlaufen, wenn man vom Oxanthranol ausgeht. Doch liefern auch Anthracen und Anthrachinon (*BASF, D. R. P.* 176018) dasselbe Endprodukt.

Man erwärmt 1 Tl. Anthranol mit 15 Tl. 82%iger Schwefelsäure und 1 Tl. Glycerin 4h auf 120°, gießt die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, kocht den Niederschlag mit viel 1%iger Natronlauge aus und krystallisiert ihn aus Alkohol oder Eisessig um (*BASF, D. R. P.* 176018).

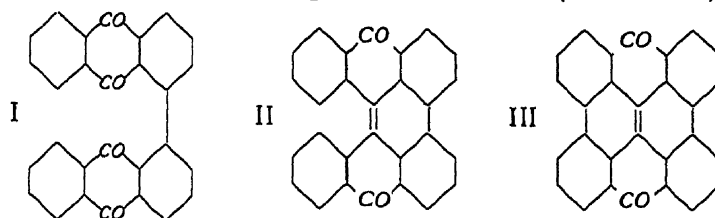
Anstatt von reinem Anthranol auszugehen, kann man auch nach den Angaben des *A. P.* 1626392 von *Du Pont* 3 Tl. Anthrachinon in 44 Tl. H_2SO_4 von 93–95% lösen und innerhalb 1½h bei 38–40° 2 Tl. *Cu*-Pulver eintragen, nach erfolgter Lösung ein Gemisch von 4 Tl. H_2O und 4 Tl. Glycerin zusetzen, die Temperatur innerhalb 1½h auf 120° steigern und 2–3h hierbei halten. Ausbeute 89%; s. auch *A. P.* 1601319 von *Du Pont.*

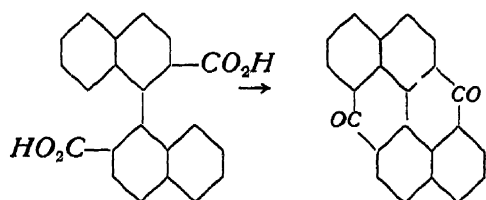
Die Verwendung von Anthracen wird im *D. R. P.* 176019 der *BASF* beschrieben, der Ersatz des Glycerins durch Chlorhydrin, Acetin u. s. w. im *D. R. P.* 204354 derselben Firma. Reinigung von Rohbenzanthron durch Umkrystallisieren aus aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen oder durch Sublimation (NATIONAL ANILINE CHEMICAL COMPANY, *A. P.* 1365024, 1591715).

Theoretisch wichtig ist, daß man auch auf einem grundverschiedenen Wege, nämlich durch Erhitzen von α-Naphthylphenylketon mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, zum Benzanthron gelangen kann (R. SCHOLL, *D. R. P.* 239761; derselbe und CHR. SEER, *Monatsh. Chem.* **33**, 3 [1912]; *A.* **394**, 116, 143 [1912]). Eine weitere Synthese s. A. SCHAARSCHMIDT und E. KORTEN, *B.* **51**, 1074 [1918]; A. SCHAARSCHMIDT und E. GEORGEACOPOL, *B.* **51**, 1082 [1918].

Die Verbindung krystallisiert in feinen, gelben Nadeln vom *Schmelzp.* 170°. Sie löst sich in *konz.* Schwefelsäure leuchtend orangerot mit ebensolcher Fluorescenz. Bei der Reduktion mit alkalischer Hydrosulfitlösung geht sie in Dihydrobenzanthron $C_{17}H_{12}O$, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhitzt, in Benzanthren $C_{17}H_{12}$ über. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Anthrachinon-1-carbonsäure (*B.* **57**, 1777 [1924]). Erhitzt man Benzanthron mit Alkalien auf höhere Temperaturen, so kondensiert es sich unter Verlust zweier Wasserstoffatome zu einem technisch wertvollen Küpenfarbstoff, dem Indanthrendunkelblau BO, das wegen seiner blaustichig violetten Färbungen und seiner Ähnlichkeit mit dem Indanthren ursprünglich Violanthron genannt wurde. Der Farbstoff ist ein Dibenzanthron und hat die Formel II. Sie wird dadurch bewiesen, daß man ihn auch durch Behandlung von 4,4-Dibenzoyl-1,1-binaphthyl (I) mit Aluminiumchlorid erhalten konnte (R. SCHOLL und CHR. SEER, *A.* **394**, 129, 171 [1912]; *Monatsh. Chem.* **33**, 3 [1911]; *BASF, D. R. P.* 185221; vgl. O. BALLY, *B.* **38**, 195 [1905]).

Verläuft dagegen die Einwirkung von alkalischen Kondensationsmitteln auf Benzanthron bei niederer Temperatur (100°) oder bei Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Chlorbenzol, oder verwendet man Anilinnatrium, so entstehen hauptsächlich 2,2-Dibenzanthronyle (*BASF, D. R. P.* 407838), die durch Behandeln mit alkalisch wirkenden Kondensationsmitteln außerordentlich glatt unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff, in Dibenzanthron (II) übergehen (*I. G., E. P.* 203533 [1922]; *F. P.* 589323). Diese Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig. Erhitzt man aber Benzanthron mit starker Alkalilauge bei Gegenwart von etwas $KClO_3$ auf 230–240°, so geht es in 2-Oxybenzanthron über, das durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Aminobenzanthron verwandelt wird (A. G. PERKIN und G. D. SPENZER, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 474 [1922]; *E. P.* 183351 [1922]).

Alkylierte Benzanthrone, wie Methyl- und Dimethylbenzanthron, entstehen in völlig analoger Weise aus Methyl- bzw. Dimethylanthranol (-oxanthranol) oder aus α-Naphthyltolylketonen (*BASF, D. R. P.* 200335; R. SCHOLL und CHR. SEER, l. c.). Sie krystallisieren in gelblichen Nadeln und liefern in der Alkalischmelze Küpenfarbstoffe von wesentlich röteren Nuancen als Benzanthron selbst. Benzanthronsulfosäure (*BASF, D. R. P.* 176018), dargestellt aus Anthrachinon(Anthranol)-β-sulfosäure, ist in Wasser ziemlich leicht mit olivbrauner Farbe löslich, in *konz.* Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. Sie gibt einen violetten Küpenfarbstoff. Halogenderivate der Benzanthronreihe (Mono- und Dichlor- sowie Dibrom-

benzanthron) gewinnt man entweder durch direkte Halogenisierung der entsprechenden Benzanthronverbindungen (*BASF, D R.P.* 193959) oder aus Halogenanthrachinonen (β-Chloranthrachinon, Dibromanthrachinon, Dichloranthrachinonsulfosäure) durch Kondensation mit Glycerin (*BASF, D R P.* 205294) Sie losen sich in *konz* Schwefelsaure mit orangeroter bis roter Farbe und werden durch alkoholisches Kali in blauviolette Küpenfarbstoffe ubergeführt Aus Brombenzanthron erhält man z. B Indanthrenviolett R extra (Isoviolanthron) (O. BALLY und H. WOLFF, *BASF, D R P.* 194252; R. SCHOLL und CHR. SEER, *A* **394**, 126, 171 [1912]), ein Isomeres des Violanthrons, dem die nebenstehende Formel zukommt (s. auch A. ZINKE, F LINNER und O. WOLFBAUER, *B.* **58**, 323, 799 [1925]). Indanthrenviolett RT (O BALLY, *BASF, D.R.P.* 177574) besteht aus Halogenverbindungen des Indanthrendunkelblaus BO, Anthragrün, früher Indanthrengrün B (Viridanthren B; *BASF, D.R P.* 185222, 226215, 402641, Caledon Green der SCOTTISH DYES LTD), ist ein Nitroderivat des Indanthrendunkelblaus BO, dessen Färbung beim Chloren in Grau oder Schwarz (Indanthrenschwarz B) umschlägt, Indanthrenviolett 2R extra ist Dichlorisoviolanthron (*BASF, D.R P* 217570) und Indanthrenviolett B extra Teig Dibromisoviolanthron (*BASF, D R P.* 217570). Unterwirft man Oxyanthrachinone, Alizarin, Chinizarin u. s. w. der Benzanthronsynthese, so gelangt man zu alkaliloslichen hydroxylierten Benzanthronen (*BASF, D. R P* 187494). Weitere Benzanthronabkömmlinge s. *Ciba* (*D.R P* 250091, 261557; *B.* **50**, 294 [1917]) und *BASF* (*D.R.P* 181176, 269850, 290079, 407838), *I.G.* (*D.R.P* 430558); A. G. PERKIN und G D SPENCER (*Journ Soc chem. London* **121**, 474 [1922]). Über die Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ auf Benzanthron, die wahrscheinlich zum 3,4,8,9-Dibenzopyren-5,10-chinon führt, s. *E.P.* 205502 von *M L B.*

β-Aminoanthrachinon kondensiert sich mit 2 *Mol* Glycerin, indem nicht nur der Benzanthronring, sondern auch mit Hilfe der Aminogruppe ein Chinolinkern gebildet wird. Es resultiert das ***Benzanthronchinolin*** (I). Der Konstitution entsprechend kann der Korper auch aus Anthrachinonchinolin (II) erhalten werden (*BASF, D R P* 171939, 176018, O. BALLY, *B* **38**, 194 [1905]) Er krystallisiert aus Toluol in gelben Nadeln vom *Schmelzp* 251° und gibt in der Alkalischmelze einen Kupenfarbstoff, Indanthrendunkelblau BT (früher Cyananthren), der ungebeizte vegetabilische Faser sehr echt blauviolett anfarbt Ein ähnliches Benzanthronderivat wird aus α-Aminoanthrachinon gewonnen (*BASF, D R.P* 188193)

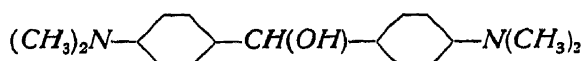
Zu erwahnen ist ferner die neue Benzanthronsynthese von *Cassella* (*A P* 1565229, *E.P* 596559), in der, ausgehend von der α-Naphthalin-azobenzol-m-carbonsaure, durch saure Reduktion die Diamino-phenyl-naphthyl-carbonsaure hergestellt wird, die durch Kondensation Diamino-benzanthron liefert

Benzanthronderivate sind auch die Benzdianthrone (II) (Helianthron), die von R. SCHOLL (*B.* **43**, 1734 [1910]; **44**, 1091 [1911], *D.R.P* 190799, 197933) auf-

gefunden wurden. Sie entstehen durch Reduktion von 1,1'-Dianthrachinonylen (I) mit Metallen, wie Kupfer, Aluminium u. s. w., in schwefelsaurer Lösung und farben Baumwolle nach der Küpenmethode in gelben Tonen an (R. SCHOLL, *D. R. P* 195 076).

Durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid gehen sie in meso-Naphthodianthrone (III) über, die sich nur noch mit Natriumhydrosulfit und Zinkstaub verküpen lassen und Baumwolle gelb färben.

Als Benzanthronderivat ist schließlich auch das von L. KALB (*B.* **47**, 1724 [1914]; *D. R. P.* 280 787, 287 250) hergestellte Anthanthron anzusprechen, das durch Kondensation von 1,1'-Binaphthyl-8,8' und 2,2'-dicarbonsäure entsteht. Es färbt aus roter Küpe Baumwolle in sehr echten orangen Tönen an.

Literatur: E DE BARRY BARNETT, Anthracene and Anthraquinone. London 1921 – F MAYER, Fortschritte in der Farbstoffchemie im Jahre 1926 *Chem.-Ztg* **1927**, Nr 49, Fortschrittsberichte Nr. 2, S 62 ff.

F Ullmann und *G Cohn.*

Benzhydrol, $C_6H_5\ CH(OH)\ C_6H_5$, krystallisiert in feinen, seideglänzenden Nadeln vom *Schmelzp.* 69°, loslich in 2000 Tl. Wasser bei 20°, sehr leicht in Alkohol, Ather, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Kp_{748} 287–298°; Kp_{20} 180°. Die Verbindung färbt sich mit *konz.* Schwefelsaure tiefrot. Bei der Oxydation gibt sie Benzophenon Aus diesem wird sie durch Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub dargestellt (A. ZAGOUMENNY, *A.* **184**, 174 [1876], W. D COHEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **38**, 72 [1919]), wird aber wohl am besten aus Benzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid erhalten (M. MURAT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 534 [1914], J. MARSHALL, *Chem. Ztrlbl* **1915**, II, 273) Benzhydrol hat nur wissenschaftliches Interesse. Von technischer Bedeutung ist ein Derivat, das MICHLERsche Hydrol, ***p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrol***

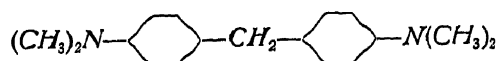
$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH(OH)-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Dieses krystallisiert in triklinen Prismen vom *Schmelzp.* 96–98°, leicht loslich in Alkohol und Ather, und ist dadurch ausgezeichnet, daß es sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe lost. Es bildet ein Pikrat und liefert auffallenderweise mit 3 *Mol.* Salzsaure ein Chlorhydrat Es reagiert mit Blausäure zu Tetramethyldiaminodiphenylcyanmethan (H WEIL, *D. R P* 75334), mit Schwefelwasserstoff zu dem entsprechenden Thiobenzhydrol (*BASF, D. R. P.* 58198, R MOHLAU, M HEINZE und R. ZIMMERMANN, *B.* **35**, 382 [1902]) Mit Anilin und analogen Basen kondensiert sich MICHLERs Hydrol zu Phenylleukauraminen (R MOHLAU und M HEINZE, *B.* **35**, 361 [1902]), mit Phenolen zu Farbstoffen (E. VOTOCEK und C KRAUZ, *B* **42**, 1602 [1909]), ferner mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Xylol) zu Leukobasen (*Geigy, D. R. P* 178 769)

Zur Darstellung geht man entweder von MICHLERs Keton aus, das man reduziert, oder vom Tetramethyldiaminodiphenylmethan, das man oxydiert. Die Oxydationsmethode ist bei richtiger Ausführung dem Reduktionsverfahren überlegen, das keinerlei technisches Interesse mehr besitzt.

Im Laboratorium reduziert man Tetramethyldiaminobenzophenon am zweckmaßigsten in alkoholischer Losung mit Natriumamalgam, weil die Ausbeute bei diesem Verfahren quantitativ ist (*B* **35**, 359, cf. W. MICHLER und CH DUPERTUIS, *B.* **9**, 1900 [1876]) Im großen wendete man

amylalkoholische Natronlauge und Zinkstaub an (*BASF, D R. P.* 27032) 100 *kg* Keton werden in einem eisernen, mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Kessel in 1000 *kg* Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 *kg* Ätznatron heiß gelöst sind. Man erwärmt auf 120–130° und trägt unter andauerndem Rühren allmählich 80 *kg* Zinkstaub hinzu Nach 48h ist die Reduktion großenteils vollendet, und eine Probe der Mischung scheidet beim Abkühlen kein Keton mehr ab Dann trennt man die Lösung von dem Niederschlag und bläst den Amylalkohol mit Wasserdampf ab Das harzartige Reaktionsprodukt wird nach dem Waschen in verdünnter Salzsäure gelöst und nach reichlichem Zusatz von Wasser mit verdünnter Natronlauge fraktioniert gefällt Anfangs scheidet sich noch etwas Ketonbase ab, später, wenn die Flüssigkeit die rein blaue Farbe der Lösungen der Hydrosalze angenommen hat, reines Hydrol. Dieses wird abgepreßt und in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei gelinder Wärme getrocknet.

Das zweite jetzt in der Technik allgemein angewendete Verfahren benutzt ***Tetramethyldiaminodiphenylmethan***

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH_2—C_6H_4—N(CH_3)_2$$

als Ausgangsmaterial. Dieses krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei 90–91° schmelzenden Blättern, die nicht unzersetzt destillieren und in kaltem Alkohol schwer, in Äther und Benzol leicht löslich sind. Die Verbindung wird durch eine Spur Jod smaragdgrün, durch Bleisuperoxyd und Eisessig blau gefärbt Mit Schwefel liefert sie Tetramethyldiaminothiobenzophenon (*M. L. B.*, *D. R. P.* 57963), mit Schwefel und Ammoniak nach dem Verfahren von T. SANDMEYER Auramin (A. FEER, *D. R P.* 53614) Zur Darstellung (J. WALTER, *Bull Soc. ind. Mulhouse* **1895**, 1, G COHN, *Chem.-Ztg.* **24**, 564 [1900]) erwärmt man Dimethylanilin mit *konz.* Salzsäure und Formaldehyd. Nach *Fierz*, Künstliche organische Farbstoffe, S 218, soll die Kondensation bei 40° unter Zusatz von 1% Sulfanilsäure durchgeführt werden, wobei direkt ein bei 87,5° schmelzendes Rohprodukt entsteht. Nach *Fierz* wird im Vakuum destilliert.

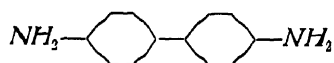
242 *g* reines Dimethylanilin, 140 *cm*³ Wasser, 260 *g HCl* von 30% werden bei 30° mit 60 *g* Formaldehyd von 40% versetzt und während 5h unter Rühren auf 85° erwärmt Dann wird die Base durch Zusatz einer wässerigen Lösung von 120 *g* Soda ausgefällt, bei 20° filtriert, gewaschen und bei 60° getrocknet Ausbeute 265 *g*

Die Oxydation des Methanderivates wird mit Bleisuperoxyd ausgeführt. Haupterfordernis für ein gutes Gelingen der Oxydation ist die Verwendung von völlig reiner Methanbase und gefälltem Bleisuperoxyd (R MOHLAU und M HEINZE, *B* 35, 359 [1902]). Man löst 20 Tl. Base in der gerade ausreichenden Menge (2 *Mol*) Salzsäure, verdünnt mit etwa 1600 Tl Wasser, versetzt mit 9,4 Tl (2 *Mol*) Eisessig, kühlt auf 0° ab und fügt 18,8 Tl Bleisuperoxyd in Pastenform unter Rühren hinzu. Nach Beendigung der Reaktion läßt man eine Lösung von 26 Tl Glaubersalz hinzufließen, filtriert vom Bleisulfat ab und übersättigt die blaue Lösung mit Natronlauge. Das Hydrol fällt als graublaues Pulver aus (Ausbeute 20 Tl, d i. 94,3% d Th.) Es ist nicht rein, sondern enthält etwa 10% einer Substanz, die als Anhydrid des Hydrols aufzufassen ist:

$$\left(\begin{matrix}(CH_3)_2N—C_6H_4\\(CH_3)_2N—C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH\right)_2O$$

Letzteres (*Schmelzp* 103–104°) ist im Gegensatz zum Hydrol in Äther kaum löslich, so daß die Trennung keine Schwierigkeiten bieten würde. Da es aber schon beim Erwärmen mit Säuren in das Hydrol übergeht und sich in allen Reaktionen diesem gleich verhält, so hat man an der Trennung kein Interesse. Technisches Hydrol kann bis zu 20% an Anhydrid enthalten

MICHLERs Hydrol dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie Türkisblau, Echtsäureviolett 10 B, Viktoriablaumarken, Echtsäureblau, Neupatentblau, Naphthalingrün, Wollgrün. *G Cohn*

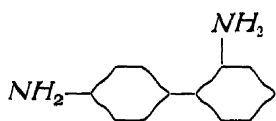
Benzidin, p,p-Diaminodiphenyl, krystallisiert aus Wasser in großen, glänzenden Blättern, die in reinem Zustande farblos sind, meist aber eine graue oder rötliche Färbung besitzen

$$NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$$

Darstellung in Schuppenform s NATIONAL ANILINE AND

CHEMICAL COMPANY, *A. P.* 1 591 688. *Schmelzp* 127,5—128°; Kp_{740} 400—401°. 1 Tl. Base löst sich in 2447 Tl. Wasser bei 12°, in 106,5 Tl. bei Siedetemperatur, in 45 Tl. absolutem Äther, leicht in Alkohol Sie ist durch eine Reihe empfindlicher Farbenreaktionen ausgezeichnet. Versetzt man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff mit sehr verdünntem Bromwasser, so färbt sich dieses erst intensiv blau, dann grün. Durch einen Überschuß des Reagens wird die wässerige Lösung entfärbt, während der Schwefelkohlenstoff tief dunkelrote Färbung annimmt Chlorwasser liefert einen roten Körper; rotes Blutlaugensalz und Kaliumbichromat erzeugen in verdünntester Lösung tiefblaue Niederschläge.

Von den Salzen ist das Sulfat $C_{12}H_{12}N_2$ H_2SO_4 am meisten charakteristisch. Es bildet glänzende, kleine Schuppen, fast unlöslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Das Dichlorhydrat $C_{12}H_{12}N_2$ $2HCl$ krystallisiert in Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Aus seiner Lösung wird es durch Salzsäure ausgefällt. Beim Kochen mit Wasser geht es in das Monochlorhydrat über, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, das aus schwerlöslichen Nadeln besteht.

Benzidin liefert beim Kochen mit Eisessig eine Monoacetylverbindung vom *Schmelzp.* 198° und ein Diacetylderivat vom *Schmelzp.* 317°, bei der Sulfurierung mehrere Sulfosäuren sowie Benzidinsulfon und dessen Sulfosäuren Mit salpetriger Säure entsteht eine Tetrazoverbindung, die beim Kochen mit Wasser in Diphenol, mit Alkohol in Diphenyl übergeht. Im Tetrazobenzidin reagiert nun die eine Diazoniumgruppe sehr energisch, während die zweite träge ist. Infolgedessen gelingt es, gemischte Benzidin-azofarbstoffe herzustellen, s auch Bd. **II**, 39. Die Methylierung führt zu Tetramethylbenzidin und seinem Chlormethylat, die Einwirkung von Schwefel oder Schwefel und p-Toluidin zu geschwefelten Basen, aus denen man Azofarbstoffe gewinnen kann.

Die Base wurde von ZININ (*Journ prakt Chem* **36**, 93 [1845]), der auch schon das schwerlösliche Sulfat beobachtete, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrazobenzol entdeckt und benannt (cf. auch ZININ, *A* **85**, 328 [1853]) Die wichtige Umlagerung wurde weiterhin von A W HOFMANN (*Jahresber* **1863**, 424) studiert FITTIG (*A* **124**, 280 [1862]) zeigte, daß Benzidin auch durch Reduktion des aus Diphenyl durch Nitrierung gewonnenen Dinitroderivates entsteht und somit Diaminodiphenyl ist, und G SCHULTZ wies die p-Stellung der Aminogruppen nach (*A* **174**, 227 [1874]) Die Umlagerung der neutralen Hydrazoverbindungen in Benzidinbasen kann stets ausgeführt werden, wenn die p-Stellung unbesetzt ist Zu einem kleinen Teile findet auch „Semidinumlagerung" statt, indem die eine Aminogruppe in die o-Stellung wandert Aus Hydrazobenzol entsteht so neben Benzidin etwas Diphenylin, o,p-Diaminodiphenyl.

Für die Darstellung kann man entweder direkt die Benzollösung des Hydrazobenzols (Bd. **II**, 21) mit kalter verdünnter Salzsäure ausziehen, oder man geht von feuchtem Hydrazobenzol aus.

92 Tl Hydrazobenzol werden in ein Gemisch von 120 Tl Salzsäure von 30%, die frei von H_2SO_4 sein muß, und 100 *g* Eis eingetragen, 5h bei gewöhnlicher Temperatur gerührt und dann langsam auf 80° erwärmt Nach dem Abkühlen auf 60° filtriert man von geringen Mengen Azobenzol ab und fällt das Benzidinsulfat durch Zusatz von 55 Tl H_2SO_4 von 66° *Bé*, filtriert und wäscht mit 0,5%iger Schwefelsäure aus Durch Verrühren mit 400 Tl Wasser und 50 Tl. Na_2CO_3 wird das Salz zersetzt, das Benzidin filtriert, gewaschen, getrocknet und im Vakuum (Kp_{15} 240°) destilliert Ausbeute 80 Tl Aus den Benzidinsulfat-Mutterlaugen lassen sich mit Soda 8 Tl Diphenylin abscheiden

Die elektrolytische Herstellung des Benzidins beruht eigentlich auf der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols zu Hydrazobenzol (s. Bd **II**, 21) und der Umwandlung in Benzidin nach vorstehender Methode. Das Verfahren, wie es von einer Fabrik in der Schweiz ausgeübt wird, dürfte im wesentlichen nach dem *D R.P.* 264013 von O. DIEFFENBACH und W MOLDENHAUER erfolgen Darnach wird Azoxybenzol (s Bd. **II**, 49) elektrolytisch nicht vollständig durch Reduktion in Hydrazobenzol verwandelt, sondern nur etwa zur Hälfte. Hierdurch wird erreicht, daß man eine Lösung von Hydrazobenzol in Azoxybenzol erhält, die erst unter 60° erstarrt und aus der durch Ausziehen mit Salzsäure das gebildete Hydrazobenzol entfernt wird, während das bei 36° schmelzende Azoxybenzol wieder in die Elektrolyse zurückgeht. In der Praxis wird das Verfahren natürlich derart

durchgeführt, daß man vom Nitrobenzol ausgeht, dieses erst mit bestimmten Stromdichten in Azoxybenzol verwandelt und letzteres dann unter Innehaltung anderer Stromdichten weiter reduziert. Ob dieses Verfahren, das ganz gut arbeiten soll, sich erheblich billiger kalkuliert als die von *t. Meer* angegebene Reduktionsmethode mit Eisen und *NaOH* (s. Bd. **II**, 21), erscheint, selbst bei sehr billigen Strompreisen, trotzdem fraglich.

Erwähnt sei ferner noch das Verfahren von G. POMA und G. PELLEGRINI (*Giorn. Chim. ind. appl.* **3**, 409; *D. R. P* 410 180), die das, bei der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Prinzip der beweglichen Quecksilberkathode entstehende flüssige Natriumamalgam für die Reduktion des Nitrobenzols (o-Nitrotoluol, o-Nitroanisol) benutzen. Die Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxy- bzw. Hydrazobenzol wird bei Gegenwart der 10fachen Menge Natronlauge von 4–5° *Bé* und einem Natriumamalgam von etwa 0,07% *Na* durchgeführt, wobei neben Hydrazobenzol eine Natronlauge von 25° *Bé* erhalten wird Die Bildung von Anilin erfolgt nur in äußerst geringem Umfange. Die Reduktionsapparate sind direkt an die Elektrolysierzellen angeschlossen und das *Hg* geht natürlich immer wieder in den Kreislauf zurück, während Hydrazobenzol und *NaOH* abgezogen werden.

Das sehr elegante Verfahren, das nur den Nachteil hat, daß, wie bei allen derartigen Chloralkali-Elektrolysen, sehr große Quecksilbermengen (1000 *kg* Amalgam liefern nur 30 *g H*) stetig zirkulieren müssen, arbeitet seit 1924 in der Fabrik von BONELLI in Cesano Maderno (Italien), und es werden damit täglich etwa 1500 *kg* Hydrazobenzol gewonnen.

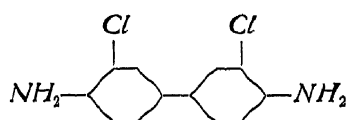
Die Untersuchung des Benzidins erfolgt durch den *Schmelzp* und durch Titration mit Natriumnitrit.

Benzidin hat seit Entdeckung der Kongofarbstoffe eine sehr große Bedeutung als Komponente von Azofarbstoffen erlangt, die durch die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle direkt anzufarben, ausgezeichnet sind. Über die wichtigsten Benzidinfarbstoffe s. Bd. **II**, 39 ff.

Das von G SCHULTZ entdeckte ***Diphenylin***, o,p-Diaminodiphenyl, krystallisiert in langen Nadeln, die bei 45° schmelzen und bei 263° unzersetzt sieden Es ist kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther Das Sulfat bildet trikline, in Wasser überaus leicht lösliche Prismen Die Base entsteht unter günstigen Bedingungen in nicht unerheblicher Menge (8–10%) bei der Umlagerung des Hydrazobenzols. Die aus ihr gewonnenen Azofarbstoffe (*Griesheim*, *D R P* 90070) haben keinen technischen Wert

Benzidinderivate.

1 Halogenbenzidine

3,3′-(o)-Dichlorbenzidin bildet bräunlich gefärbte Nadeln vom *Schmelzp* 133°, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig Das Chlorhydrat $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 \cdot HCl$ krystallisiert aus Alkohol in Nädelchen Aus der schwach salzsauren Lösung wird es durch *konz.* Salzsäure ausgefällt

Cl Cl

NH_2—⬡—⬡—NH_2

Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Bromwasser gibt es einen grünen Niederschlag, mit Kaliumbichromat eine grüne Färbung, ähnliche Farbreaktionen mit Eisenchlorid und Chlorkalk. Das Sulfat ist gleich dem Nitrat und Oxalat in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Zur Darstellung chloriert man Diacetylbenzidin (*Schmelzp* 315°) und spaltet dann die Acetylgruppen ab Die Acetylierung des Benzidins wird durch Kochen der Base mit Eisessig in üblicher Weise bewirkt (J STRAKOSCH, *B* 5, 236 [1872]). Man löst 26,8 *kg* Acetylverbindung in 50–75 *kg* 90%iger Schwefelsäure und gießt die Flüssigkeit in 400 *l* Eiswasser In die so erhaltene Suspension, welche durch Zusatz von Eis auf 0° abgekühlt wird, läßt man die berechnete Menge 10%iger Chlorkalklösung einfließen Dann erwärmt man auf 40° und preßt das in den üblichen Solventien äußerst schwer lösliche Diacetyldichlorbenzidin ab Es wird hierauf mit der 4fachen Menge 20%iger Salzsäure bis zur völligen Verseifung – etwa 3h – am Rückflußkühler gekocht Das Chlorhydrat des Dichlorbenzidins wird nach Zusatz von Wasser durch Aussalzen gewonnen, oder man macht die Base durch Übersättigen mit Alkali frei Sie entsteht auch aus o-Chlornitrobenzol durch alkalische Reduktion und Umlagerung der entstandenen Hydrazoverbindungen durch Säuren (*Levinstein*, *D R P.* 94410, P COHN, *B* **33**, 3551 [1900]).

Die Verbindung liefert gut ziehende direkte Baumwollazofarbstoffe, welche viel blaustichiger und säureechter sind als die entsprechenden Verbindungen des Benzidins. So erhält man durch Kombination mit Amino-R-säure das Toluylenrot RT.

2,2'-(m)-Dichlorbenzidin bildet flache Prismen, die bei 163° schmelzen. Es wird hergestellt aus m-Chlornitrobenzol, das nach den bei Azobenzol (Bd II, 20) angegebenen Methoden zu Dichlor-azo- bzw. -hydrazobenzol reduziert und dann mit Salzsäure in das Benzidinderivat umgelagert wird (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1625, SCHULTZ, *B.* 17, 465). Dichlorbenzidin liefert mit 2-Naphthol-3,6-disulfosäure einen roten, sehr echten Wollfarbstoff, Säureanthracenrot 5 BL (*Bayer, D. R. P.* 196989).

2. Benzidinsulfosäuren.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzidin und seine Salze entsteht ein Gemenge von Sulfoverbindungen, dessen Zusammensetzung je nach den angewendeten Mengenverhältnissen, der Zeitdauer der Reaktion und der Temperatur sehr verschieden ist. Bei kurzer Einwirkung von 2 Tl. rauchender Schwefelsäure bei 170° entsteht vorwiegend Benzidinsulfosäure (P GRIESS, *B.* **14**, 300 [1881]). Bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur (170—200°) bilden sich noch eine Benzidintri- und tetrasulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 27954) sowie Benzidinsulfonmono- und -disulfosäure. Besonders die letztere besitzt technischen Wert.

Benzidin-3-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 44779; P. GRIESS und C DUISBERG, *B.* 22, 2461 [1889]) wird am besten nach dem Backverfahren dargestellt. Man dampft Benzidinsulfat mit verdünnter Schwefelsäure ($1^1/_2$ *Mol.*) zur Trockne und erhitzt das Salz, das auf Emailleblechen in dünner Schicht ausgebreitet wird, 24^h im Luftbad auf 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird gemahlen und mit verdünnter Alkalilauge ausgezogen. Aus dem Filtrat wird die Sulfosäure durch Essigsäure ausgefällt Sie ist in kochendem Wasser nur äußerst schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol und Äther und bildet ein Chlorhydrat. Sie dient zur Gewinnung von Trypanrot.

SO_3H
NH_2—⟨⟩—⟨⟩—NH_2

Benzidin-2,2'-disulfosäure (LIMPRICHT, *A* **261**, 311 [1891], *Agfa, D. R. P.* 43100, ELBS, *Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 560 [1902]) bildet monokline Prismen 100 Tl. Wasser lösen bei 22° 0,08 Tl. Säure, unlöslich in Alkohol, liefert beim Schmelzen mit Alkalien 4,4'-Diaminobiphenylenoxyd (*Bayer, D R P.* 48709)

HO_3S SO_3H
NH_2—⟨⟩—⟨⟩—NH_2

Zur Herstellung wird m-nitrobenzolsulfosaures Natrium in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salmiak mittels Zinkstaub zur Phenylhydroxylamin-3-sulfosäure reduziert, diese mit *NaOH* in ein Gemisch von Azobenzol- und Azoxybenzoldisulfosäure verwandelt; nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird durch Zusatz von Zinkstaub das Gemisch in Hydrazobenzol-disulfosäure übergeführt und diese schließlich mit starker Salzsäure in Benzidin-disulfosäure verwandelt (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, ebenda auch Angaben über die technische Herstellung)

Die Säure dient zur Herstellung von Wollfarbstoffen, wie Chromocitronin, Säureanthracenrot G.

Benzidin-3,3'-disulfosäure (P GRIESS, *B* **14**, 300 [1881]; derselbe und C DUISBERG, *B* 22, 2463 [1889], *Bayer, D. R. P.* 44779) bildet kleine, weiße, nicht gut ausgebildete, meist 4seitige Blättchen ohne Krystallwasser, fast unlöslich in Wasser, die beim Erhitzen verkohlen Zur Darstellung erhitzt man 1 Tl. Benzidinsulfat mit etwa 2 Tl Schwefelsäure in der beschriebenen Weise 36—48^h auf 210° und verarbeitet die Schmelze wie angegeben Aus der von Benzidinmonosulfosäure abfiltrierten Lösung fällt man die Disulfosäure durch Mineralsäuren aus. Die Ausbeute beträgt bis 90%. Die Säure dient zur Herstellung direkter Azofarbstoffe (*Friedländer* 1, 497, 501, 502, 503), wie Benzoschwarzblau G und 5 G, Pyraminorange R.

HO_3S SO_3H
NH_2—⟨⟩—⟨⟩—NH_2

Benzidinsulfon, die Muttersubstanz der nachfolgend beschriebenen Säuren, krystallisiert in äußerst feinen, lebhaft gelb gefärbten Blättchen, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind und von heißem Alkohol, Äther und Benzol gar nicht aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt oberhalb 350⁰. Ihre Salze werden durch Wasser dissoziiert. Das Chlorhydrat bildet zarte Blättchen, das Sulfat, $C_{12}H_{10}N_2SO_2 \cdot H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$, ist in schwefelsäurehaltigem Wasser nur schwer löslich.

$NH_2-C_6H_3-C_6H_3-NH_2$ (verbrückt durch SO_2)

Man trägt Benzidinsulfat in überschüssige, rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) langsam ein und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis in einer Probe kein Benzidin mehr nachweisbar ist. Dann gießt man auf Eis, saugt nach 12h das abgeschiedene Benzidinsulfonsulfat ab und zersetzt es mit heißer Natronlauge. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und durch Überführung in das salzsaure Salz gereinigt (P. Griess und C. Duisberg, *B* 22, 2467 [1889], *Bayer, D.R.P.* 33088). Die Ausbeute ist sehr gut.

Benzidinsulfonmonosulfosäure (P. Griess und C. Duisberg, *B.* 22, 2469 [1889]; *Bayer, D. R. P.* 27954) krystallisiert aus heißem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, in kleinen, hellgelben Nädelchen. Von Alkohol wird sie nur spurenweise aufgenommen. Aus der verdünnten Lösung der Salze wird sie durch Essigsäure als gelblich-grünliche Gallerte ausgefällt.

$NH_2-C_6H_3-C_6H_2(SO_3H)-NH_2 + 2 H_2O$ (verbrückt durch SO_2)

1 Tl. Benzidin oder Benzidinsulfat wird mit 4 Tl. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) erst auf 100⁰ erhitzt, um Benzidinsulfon zu bilden. Dann steigert man die Temperatur auf 150⁰ und erwärmt so lange, bis fast alles Sulfon verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen. Es scheidet sich ein Gemisch von Benzidinsulfonmono- und disulfosäure nebst wenig unverändertem Sulfon ab, während Tri- und Tetrasulfosäuren gelöst bleiben. Der Niederschlag wird in Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat die Benzidinsulfonmonosulfosäure durch Zusatz von Essigsäure ausgefällt (P. Griess und C. Duisberg, *B* 22, 2469 [1889], *Bayer, D.R.P.* 27954).

Benzidinsulfondisulfosäure krystallisiert in kleinen, hellgelben Prismen beim Eindampfen der Lösung aus. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem, säurefreiem Wasser. Die heiß gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten stets zu einer gelblichen Gallerte. In Alkohol ist die Säure schwer löslich, in kalter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nahezu unlöslich. Ihre Tetrazoverbindung ist ein voluminöser, gelber Niederschlag, der nach längerem Stehen pulvrig wird. Die Verbindung scheidet sich aus dem Filtrat der wie oben dargestellten Benzidinsulfonmonosulfosäure beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus. Die Ausbeute beträgt 80% des angewendeten Benzidinsulfats. Die Monosulfosäure kann ferner durch Erhitzen mit mindestens der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf 170⁰ in die Disulfosäure übergeführt werden (P. Griess und C. Duisberg, *B.* 22, 2471 [1889], *Bayer, D. R. P.* 27954, 33088). Das Natriumsalz krystallisiert in gelben Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer, sehr leicht in heißem löslich.

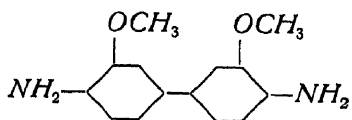
$(HSO_3)(NH_2)C_6H_2-C_6H_2(SO_3H)(NH_2) + {}^1/_2 H_2O$ (verbrückt durch SO_2)

Die aus der Säure gewonnenen Azofarbstoffe färben nicht nur Baumwolle direkt an, sondern geben auch auf Wolle bei geeigneter Anwendung absolut walkechte Blaus. Mit Phenyl-α-naphthylamin entsteht z. B. das Sulfonazurin D, das aber kaum mehr angewendet wird.

3. Alkyloxybenzidine

Die hierhergehörigen Verbindungen entstehen aus o-Nitrophenoläthern, indem man diese in alkalischer Lösung zu Hydrazophenoläthern reduziert und letztere mittels Säuren umlagert. Man arbeitet im großen und ganzen, wie bei der Herstellung des Benzidins aus Nitrobenzol angegeben. Am wichtigsten ist das

o-Dianisidin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl. Es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, farblose Blättchen vom *Schmelzp.* 137—138⁰, die sich an der Luft violett färben. Es ist reichlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und besonders

$NH_2-C_6H_3(OCH_3)-C_6H_3(OCH_3)-NH_2$

in Chloroform und Aceton. Das Chlorhydrat bildet Prismen, die von Wasser leicht, von Alkohol sehr schwer aufgenommen werden und beim Kochen mit Wasser in ein schwerer lösliches, basisches Salz übergehen. Das Sulfat $C_{14}H_{16}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$ krystallisiert aus Wasser in kurzen, harten Nadeln. 100 Tl. Wasser lösen bei 200° 1,12 Tl, bei 100° 4,17 Tl. Das neutrale Chromat ist ein brauner, unlöslicher Niederschlag. Die Diacetylverbindung bildet farblose Prismen vom *Schmelzp.* 231° (244°).

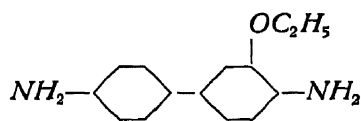
Zur Herstellung verfahrt man im großen, wie folgt.

In einen mit Ruhrwerk und Ruckflußkuhler versehenen Reduktionsapparat bringt man 30 *kg* o-Nitranisol (uber dessen Herstellung s Phenol), 40 *kg* Zinkstaub und 20 *kg* Sprit und warmt mit indirektem Dampf an Sobald die Reduktion beginnt, laßt man 18 *kg* Natronsprit, bestehend aus 14 *kg* Sprit und 4 *kg* Natronlauge von 37° *Bé*, im Laufe von 6^h^ zufließen. Sobald alles hellgrau geworden ist, gibt man 3 Eimer Wasser hinzu, druckt die Mischung in ein Reservoir von 1,25 *m* Hohe und 1 *m* Durchmesser, versetzt sie mit 5 *kg* Salzsaure, die man vorher mit etwas Wasser verdunnt hat, fullt schließlich mit Wasser bis zur Hohe von 4 – 5 *cm* auf, laßt absitzen und filtriert das o-Hydrazoanisol durch ein Wollfilter ab

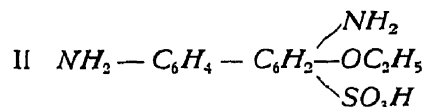
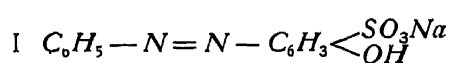
In eine ausgebleite Ruhrbutte von 1,13 *m* Hohe und 1,25 *m* Durchmesser gibt man Wasser bis zur Hohe von 18 *cm* und 173 *kg* arsenfreie Schwefelsaure. Sobald sich die Mischung auf 48–50° abgekuhlt hat, tragt man das Hydrazoanisol ein, ruhrt 5^h^, erhält 2^h^ auf 60°, erhitzt dann auf 90° und tragt noch 2 *kg* Zinkstaub ein Die Flussigkeit muß nunmehr fast farblos oder doch nur gelblich gefarbt sein Man filtriert bei 90°, versetzt mit 1 *kg* Thiosulfat und 1 *kg* Salzsaure und schließlich mit 250 *kg* Salzsaure. Nach 2 Tagen filtriert man, ruhrt den erhaltenen Brei mit 10 Eimern heißen Wassers an und lost ihn durch Einleiten von Dampf Schließlich fallt man die Base durch Zugabe von 55 *kg* Ammoniak Ausbeute 20 *kg* (*Bayer, D. R P.* 38803; P. STARKE, *Journ prakt. Chem.* [2] **59**, 221 [1899], R. JANSEN, *Ztschr Farbenind.* **12**, 247 [1913])

Die Azofarbstoffe des Dianisidins sind wertvoll. Als wichtigste seien hier angeführt: Benzoazurin G, Benzopurpurin 10 B, Brillantazurin 5 G, Chicagoblau G und 6 B, Diaminbrillantblau, Diaminreinblau, Dianilblau, Oxaminblau B, Trisulfonblau B. Das Dianisidin kommt auch als Azonin O zum Färben der Acetatseide in den Handel.

o-Äthoxybenzidin (*Cassella, D. R. P.* 44209; A. WEINBERG, *B.* **20,** 3176 [1887]) bildet glänzende, flache Nädelchen vom *Schmelzp.* 134–135°, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol. Das Sulfat ist in Salzsäure leicht loslich.

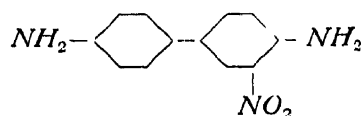
$$NH_2-C_6H_4-C_6H_3(OC_2H_5)-NH_2$$

Fur die Herstellung verfahrt man, wie folgt.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Phenolsulfosaure u. s w erhalt man in ublicher Weise das Natriumsalz der Anilinazophenol-p-sulfosaure (I). Dieses wird durch Kochen mit

$$\text{I} \quad C_6H_5-N=N-C_6H_3<^{SO_3Na}_{OH} \qquad \text{II} \quad NH_2-C_6H_4-C_6H_2(NH_2)(OC_2H_5)(SO_3H)$$

Brom- oder Chlorathyl und alkoholischem Natron athyliert Der entstandene neue Farbstoff wird in wasseriger Losung mit Zinnchlorur und Salzsaure reduziert Hierbei entsteht durch Umlagerung der intermediar gebildeten Hydrazoverbindung die Sulfosaure des Athoxybenzidins (II) in quantitativer Ausbeute Diese Saure krystallisiert in farblosen Nadeln, welche sowohl in Alkalien wie in Sauren leicht, in Wasser schwer loslich sind Erhitzt man sie mit Wasser im Autoklaven auf 170°, so spaltet sich die Sulfogruppe glatt ab Man erhalt weiße Krystalle des Athoxybenzidinsulfats, aus dem man mit Soda die Base freimacht

Sie diente zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe (*Cassella, D R P* 46134, *Bayer, D R. P* 56500) Diaminblau 3 R, Diaminblauschwarz E, Diaminschwarz BO, Diamingelb N, die aber aus dem Handel zuruckgezogen sind

4. Nitrobenzidine

o-Nitrobenzidin. Je nachdem man Benzidin als Diacetylverbindung oder als Sulfat nitriert, erhalt man verschiedene Nitroprodukte Nur das auf dem letzteren Wege gewonnene Derivat, das o-Nitrobenzidin, findet als Farbstoffkomponente Verwendung Es krystallisiert in langen, roten, der Chromsaure in Farbe und Oberflachenglanz ahnlichen Nadeln vom *Schmelzp.* 143°. Am glattesten stellt man es auf folgendem Wege dar

$$NH_2-C_6H_4-C_6H_3(NO_2)-NH_2$$

Man tragt 28,2 Tl Benzidinsulfat in 300 Tl *konz.* Schwefelsaure ein und erwarmt die Mischung bis zur klaren Losung auf 50 – 60° Dann kuhlt man auf 10–20° ab und ruhrt allmahlich 10,1 Tl

Kalısalpeter ein, ruhrt noch einige Stunden und gießt dann in die 3fache Menge Wasser Beim Arbeiten mit großeren Mengen ersetzt man den Salpeter zweckmaßig durch die äquivalente Menge Salpetersaure, die man mit *konz.* Schwefelsäure verdunnt. Aus der Lösung krystallisiert Nitrobenzidinsulfat, $C_{12}H_{11}O_2N_3\ H_2SO_4 + {}^1/_2\,H_2O$, aus Es ist in Wasser viel leichter als Benzidinsulfat und schwerer als m-Dinitrobenzidinsulfat, das in geringer Menge als Nebenprodukt entstanden ist, loslich, und ist deshalb unschwer durch Umkrystallisieren zu reinigen (E TÄUBER, *B* **23**, 796 [1890]; *F. P.* 203 468).

Kombiniert man o-Nitrobenzidin erst mit Salicylsäure, dann mit der NEVILE-WINTHERschen Naphtholsulfosaure, so erhält man den Wollfarbstoff Anthracenrot (*Ciba, D. R. P.* 72867).

Literatur: G SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers 4 Aufl, 1 Bd. Die Rohmaterialien von E FERBER, Braunschweig 1926. – FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie Berlin 1924 *F. Ullmann* und *G. Cohn.*

Benzin ist der ursprünglich von MITSCHERLICH dem Benzol gegebene Name, während man heute in der Technik unter Benzin flüssige, bis zu etwa 150° siedende Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe versteht, welche namentlich bei der Aufarbeitung der Erdöle (s. d.), aber auch vieler Teere, besonders des Braunkohlenteers (s. Braunkohlenschwelerei), gewonnen werden. *Ullmann.*

Benzinoform (*I. G.*) ist ein Fleckenreinigungsmittel, das aus Tetrachlorkohlenstoff besteht *Ullmann.*

Benzinseife s. Seife.

Benzoe s. Balsame, Bd. II, 75

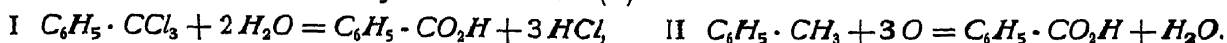
Benzoesäure, Acidum benzoicum, $C_6H_5 \cdot CO_2H$, verdankt den Namen ihrem Vorkommen im Benzoeharz (Styrax benzoic), in dem sie bereits 1608 von BLAISE DE VIGENÈRE entdeckt wurde (s. dessen Traité du feu et du sel) Aber erst rund eineinhalb Jahrhunderte später (1755) lehrte SCHEELE ihre Darstellung aus dem Harz. Derselbe Forscher stellte die Säure aus Harn 1785 nach einem bereits von ROUELLE 1776 angewendeten Verfahren dar

Die Zusammensetzung der Saure wurde 1832 von J. LIEBIG und FR WÖHLER (*A.* **3**, 249) in einer klassischen Arbeit festgestellt. Sie faßten sie als eine Verbindung des Radikals Benzoyl, $C_6H_5 \cdot CO$, auf, wahrend 2 Jahre spater E. MITSCHERLICH (*A.* **9**, 39) sie als Kohlensäurederivat des Benzols erkannte, das er durch Destillation mit Kalk aus ihr gewann

Darstellung. Um das Jahr 1877 wurde Benzoesaure in großem Maßstabe aus dem Harn von Rindern und Pferden gewonnen. Die im Harn aller grasfressenden Tiere vorhandene Hippursäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, spaltet sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien sowie bei der Fäulnis des Harns in Glykokoll und Benzoesaure, die dann durch Behandeln mit Chlorkalk und darauffolgende Krystallisation gereinigt wurde (A. W. HOFMANN, Wien. Weltausstellungsbericht von 1877, 3 Abt, S. 431). Das Verfahren ist langst aufgegeben worden Dagegen wird ein geringer Teil der Handelsbenzoesäure, u. zw. die offizinelle Säure, noch heute aus Benzoeharz erhalten. Zur Darstellung eignen sich nur bestimmte Harzsorten, wie Siam- und Palembangbenzoe, weil diese zimtsäurefrei sind. In ihnen ist die Saure nur zum kleinsten Teile frei, zum großten Teile als Ester von Harzalkoholen vorhanden. Deshalb erhält man eine wesentlich größere Ausbeute, wenn man dem Harz durch Digerieren mit Kalkwasser, das die Ester verseift, die Benzoesaure entzieht, als wenn man es sublimiert. Im ersteren Falle entsteht geruchlose Säure, im letzteren wohlriechende, die ihren angenehmen Geruch Spuren anhaftender Stoffe (Benzoesäuremethylester, Vanillin u. a. m) verdankt. Zur Sublimation dienen besondere Apparate, die in vielen Fabriken sehr primitiver Art sind (J. LÖWE, *Journ. prakt Chem.* **108**, 257 [1870]).

Bei weitem die meiste Benzoesäure des Handels wird heute künstlich dargestellt. Ausgangsmaterial ist z. Z. noch Toluol. Es wird zweckmäßig durch

Chlorierung in Benzotrichlorid übergeführt, das dann verseift wird (I), kann aber auch direkt zur Säure oxydiert werden (II).

I $C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CO_2H + 3HCl$, II $C_6H_5 \cdot CH_3 + 3O = C_6H_5 \cdot CO_2H + H_2O$.

Daß man aus Benzotrichlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 140—190° Benzoesäure erhalten kann, hatte schon H. LIMPRICHT (*A.* **139**, 324 [1866]) beobachtet. A. v. RAD (*Dingler* **231**, 538 [1879]) nutzte das Verfahren für den Großbetrieb aus und stellte nach ihm in der Fabrik von RAD & HIRZEL in Pfersee bei Augsburg reine Benzoesäure dar. Diese Methode wurde mit der Zeit, vor allem durch das Verfahren von P. SCHULTZE (*D. R. P.* 82927 und 85493), welches auf der Zersetzung von technischem Benzotrichlorid mit Kalkwasser bei Gegenwart von etwas Eisenpulver beruht, vervollkommnet. Letzteres wirkt katalytisch und beschleunigt die Zersetzung des Trichlorids, während der Kalk die freiwerdende Salzsäure bindet und dadurch einerseits gleichfalls die Reaktion erleichtert, andererseits die Zerstörung der Apparatur durch die Salzsäure hindert. Das technische Benzotrichlorid enthält Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$. Es hat *D* 1,35—1,38 (reines Trichlorid 1,38, reines Benzalchlorid 1,29). Deshalb liefert es bei der Zersetzung stets eine gewisse Menge Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHCl_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot CHO + 2HCl$, dessen Trennung von der Benzoesäure im Bd. **II**, 206, beschrieben ist. Eine weitere Beimengung des Benzotrichlorids bilden im Benzolkern chlorierte Verbindungen, die dann bei der Spaltung eine chlorhaltige Benzoesäure geben. Daher enthält alle aus Benzotrichlorid erzeugte Benzoesäure etwa 0,02—0,06% und mehr Chlor. Von einer derartigen Verunreinigung ist natürlich die durch Oxydation von Toluol gewonnene Säure frei.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich einer Destillierblase Sie wird mit 60 *kg* technischem Benzotrichlorid und 200 *kg* Kalkmilch, entsprechend 34 *kg* Kalk, beschickt Nach Zusatz von etwa 20 *g* Eisenpulver erwärmt man mit indirektem Dampf auf 50° Nach dem Abstellen des Dampfes steigt die Temperatur von selbst weiter, so daß Wasser und Benzaldehyd überzudestillieren beginnen. Man steigert nunmehr die Hitze und treibt mit direktem Dampf den gesamten Aldehyd über. Der ursprünglich dickflüssige Blaseninhalt bildet jetzt eine fast klare dünne Flüssigkeit, die man nach dem Filtrieren nur mit Salzsäure zu versetzen braucht, um die Benzoesäure auszufällen Die Dauer der Operation beträgt 9—10^h. Das Verfahren war mit kleinen Abänderungen in vielen Fabriken in Gebrauch. Der Zusatz von Eisen scheint allerdings gar nicht nötig zu sein, denn die Verseifung geht auch mit Kalkmilch allein. Vgl. R. FREUND, *Chem.-Ztg.* **51**, 803 [1927], der über die technische Herstellung ausführliche Angaben macht, die aus der Praxis stammen.

Seit einiger Zeit wird aber von einigen Firmen Benzalchlorid durch Verseifung bzw gleichzeitige Oxydation in Benzoesäure verwandelt. Dies bedeutet insofern einen Fortschritt, als Benzalchlorid billiger als Benzotrichlorid ist und außerdem eine chlorarmere Benzoesäure liefert Dem Verfahren liegt die Beobachtung von LUNGE (*B* **10**, 275 [1877]) zugrunde, der Benzylchlorid durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Benzoesäure oxydierte. Zweckmäßiger dürfte aber das Verfahren von A. JESSNITZER (*D R. P* 236 489) sein, wonach ein anchloriertes Toluol, bestehend aus Benzylchlorid (2 *Mol*) und Benzalchlorid (1 *Mol.*), mit Chlorkalk (5 *Mol*) und Schlammkreide (4 *Mol.*) bei Gegenwart von Wasser gekocht wird, wobei in fast quantitativer Ausbeute Benzoesäure entsteht

Digeriert man Benzotrichlorid mit 3 Tl. 95,4%iger Schwefelsäure bei 30° und gießt die Mischung, aus der Benzoesäureanhydrid auskrystallisiert, in Wasser, so erhält man glatt Benzoesäure Das Verfahren (FR JENSSEN, *D R P* 6685 [1878]) ist teurer als das vorher beschriebene und wird deshalb nicht ausgeführt THE MATHIESON ALKALI WORKS, New York, zersetzen das Benzotrichlorid mit Wasser bei Gegenwart von Zinkchlorid (*A P* 1 557 153) oder Calciumcarbonat (*A. P* 1 591 245)

Die Verfahren, welche auf direkter Oxydation von Toluol beruhen, liefern, wie gesagt, chlorfreie Benzoesäure. Sie wurde auf diesem Wege zuerst von R. FITTIG (*A.* **120**, 214 [1861]) mit Hilfe von Salpetersäure aus Toluol erhalten. H. SACHSSE (*D. R. P.* 216 091) hat sich um die Vervollkommnung dieses Prozesses bemüht. Er erhitzt 1 Tl. Toluol mit 5 Tl. 17%iger Salpetersäure im Autoklaven auf 120—150°, bis der Druck nicht mehr steigt, bläst die gebildeten Stickstoffoxyde ab, reduziert geringe Mengen von nebenbei entstandenen Nitroverbindungen und erhält schließlich durch Destillation oder Sublimation chemisch reine Säure in vorzüglicher Aus-

beute (s. auch SEYDEL CHEMICAL CO., *A P.* 1 576 909, woselbst MnO_2 als Katalysator verwendet und Sauerstoff in den Autoklaven eingeleitet wird). Das Verfahren ist zwar gut, kann aber bezüglich der Rentabilität kaum mit dem Benzotrichloridverfahren konkurrieren, da die Stickoxyde wieder regeneriert werden müssen.

Während einiger Zeit wurde in einigen Fabriken, die Kaliumpermanganat herstellen, dieses zur Oxydation des Toluols benutzt. Obwohl die Ausbeute 90% d. Th. beträgt, und Braunstein, der vorzüglichen Absatz für Taschenlampenbatterien findet, als Nebenprodukt anfällt, scheint die Fabrikation wieder eingestellt zu sein (F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B* **36**, 1797 [1903]). Auch die Oxydation von dampfförmigem Toluol mit Chromsäure-Schwefelsäure (CHEM. FABRIK BUCKAU, Magdeburg, *D. R. P.* 261 775) dürfte sich nicht billig genug durchführen lassen (Ausbeute 70—90% des verbrauchten Toluols), wenngleich sie mehrfach verbessert worden ist (O. DIEFFENBACH und F. ALEFELD, *D. R. P.* 311 051; E. EICHWALD und P. F HARDT, *D R P.* 360528)

Als praktisch brauchbares Oxydationsmittel bleibt schließlich nur Braunstein bei Gegenwart von Schwefelsäure übrig. Je nach den Arbeitsbedingungen hat man es in der Hand, entweder Benzaldehyd oder Benzoesäure als Hauptprodukt zu erhalten. Ein Überschuß von Mangansuperoxyd liefert natürlich mehr Säure. Das Verfahren ist von BONER in der *BASF* 1887 aufgefunden worden (s. auch *Monnet, D. R. P.* 101 221 und 107 722; *F. P.* 276 258; ferner *BASF, D. R. P.* 175 295, LES ÉTABLISSEMENTS POULENC FRÈRES, Paris, *D. R. P. a* E 25065 [1920]; *Friedländer* **14**, 444; *A.P.* 1 365 956) und wurde bis vor kurzem in großem Maßstabe (F RASCHIG, *Chem.-Ztg.* **24**, 446 [1900]) ausgeführt. Die CHEMISCHEN WERKE GRENZACH AKT.-GES. oxydieren Toluol mit Natriumhypochloritlösung unter Zusatz von etwas Permanganat als Katalysator (*D. R. P.* 377 990).

Neuerdings gewinnt die Oxydation von Toluol zu Benzoesäure mit Luft praktische Bedeutung (A. WOHL, *D. R. P.* 347 610, vgl. THE BARETT CO, *A P.* 1 377 534) Als Katalysator verwendet man bei diesem Prozeß Vanadinsäure (Molybdänsäure, Kaliumuranat u. s. w.), die in feinster Verteilung auf Tierkohle (Bimsstein u s. w.) niedergeschlagen ist (vgl. auch *Journ. chem Ind.* **40** R, 307, *Chem. Ztrlbl.* **1921**, III, 1318; F. FISCHER, *D R. P.* 364 442)

Auch aus Phthalsäure, die durch Oxydation von Naphthalin leicht erhältlich ist, wird Benzoesäure gewonnen. Es ist lange bekannt, daß man sie, z B. durch Erhitzen mit Kalk, in Benzoesäure überführen kann Diese Reaktion wurde sogar schon 1865 in der Fabrik von LAURENT und CASTRELAZ technisch verwertet (*Dingler* **175**, 455) Im *D. R P.* 445 565 (*I G.*) ist gezeigt, daß ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf oder wasserdampfhaltigen Gasen beim Überleiten über geeignete Katalysatoren, wie $CaCO_3$, aktiviertes Eisenoxyd, Zinkoxyd u. s. w, in vorzüglicher Ausbeute in Benzoesäure verwandelt wird Da es zur Durchführung des Verfahrens anscheinend nicht notwendig ist von reiner Phthalsäure auszugehen, sondern die Dämpfe benutzt werden können, die beim Überleiten von Naphthalin und Luft über Vanadiumoxyd entstehen, so dürfte diese außerordentlich elegante Methode wohl in Bälde alle anderen Verfahren zur Herstellung von Benzoesäure verdrängen.

Das *A P.* 1 551 373 (*Du Pont*) erreicht dasselbe Ziel durch Erhitzen von Phthalsäure mit phthalsaurem Natrium und Wasser unter Druck auf 260—265° (vgl H. SCHRADER und K WOLTER, *Chem. Ztrlbl* **1924**, I, 2424).

Von nebensächlicher Bedeutung sind noch folgende Verfahren.

1. Die bei der Saccharinfabrikation als Nebenprodukt abfallende p-Sulfaminbenzoesäure bzw ihr Amid wird in *konz* schwefelsaurer Lösung der Hydrolyse mit überhitztem Dampf unterworfen Die abgespaltene Benzoesäure destilliert über und wird direkt oder in Sodalösung aufgefangen (C FAHIBERG, *D R P.* 101 682). Das Verfahren hat nur geringen technischen Wert

2. Die bei 160—230° siedende Fraktion des Leicht- und Mittelöls des Teers enthält Benzonitril, das bei der Verseifung Benzoesäure liefert Man entzieht der Fraktion Phenole durch Waschen mit kalter, verdünnter Natronlauge und erhitzt dann mit überschüssiger *konz.* Lauge (*D* 1,4) bis zur Vollendung der Reaktion Die Benzoesäure wird mit Mineralsäure in Freiheit gesetzt (AKT-GES FÜR

TEER- UND ERDOLINDUSTRIE, Berlin, D R P 109 122) Das Verfahren wurde eine Zeitlang von der TEERPRODUKTEN- UND DACHPAPPENFABRIK JULIUS RUTGERS in Angern bei Wien praktisch ausgeführt (G GOLDSCHMIDT, *Monatsh. Chem.* 28, 1091 [1907]) Neuerdings haben sich die RÜTGERSWERKE AKT GES, Berlin, und L KAHL ein Verfahren zur Reinigung so gewonnener Benzoesäure patentieren lassen (*D. R. P.* 408 514) Es ist wohl ausgeschlossen, daß die Gewinnung von Benzoesäure aus synthetischem Benzonitril (s d. Bd II, 283) noch einmal technisch wichtig wird.

3. Erhitzt man Nitronaphthalin oder Nitronaphthole mit Alkalilaugen oder mit Alkalien und mit Kochsalz auf höhere Temperatur, ev unter Druck, so entsteht neben Phthalsäure Benzoesäure (BASLER CHEM FABRIK, *D R. P.* 136 410), desgleichen, wenn man Naphthole mit schmelzenden Alkalien (Alkalilaugen) und oxydierend wirkenden Metalloxyden bei mindestens 200° behandelt (*D. R. P* 138 790, 139 956). Ebenso verhalten sich viele andere Naphthalinderivate (*D R. P* 140 999). Der Prozeß ist nie ausgeführt worden

Reinigung der Rohbenzoesäure. Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Rohbenzoesäure muß zur Erlangung einer verkaufsfähigen, reinen Ware gereinigt werden; dies geschieht entweder durch Krystallisation oder durch Sublimation Die Krystallisation geschieht durch Auflösen der Rohbenzoesäure in der 30fachen Menge heißen Wassers, dem man Reinigungsmittel zusetzt (Entfarbungskohle, schweflige Säure oder Bisulfit); die heiße, filtrierte Lösung läßt man in ausgemauerten Krystallisiergefäßen auskrystallisieren,

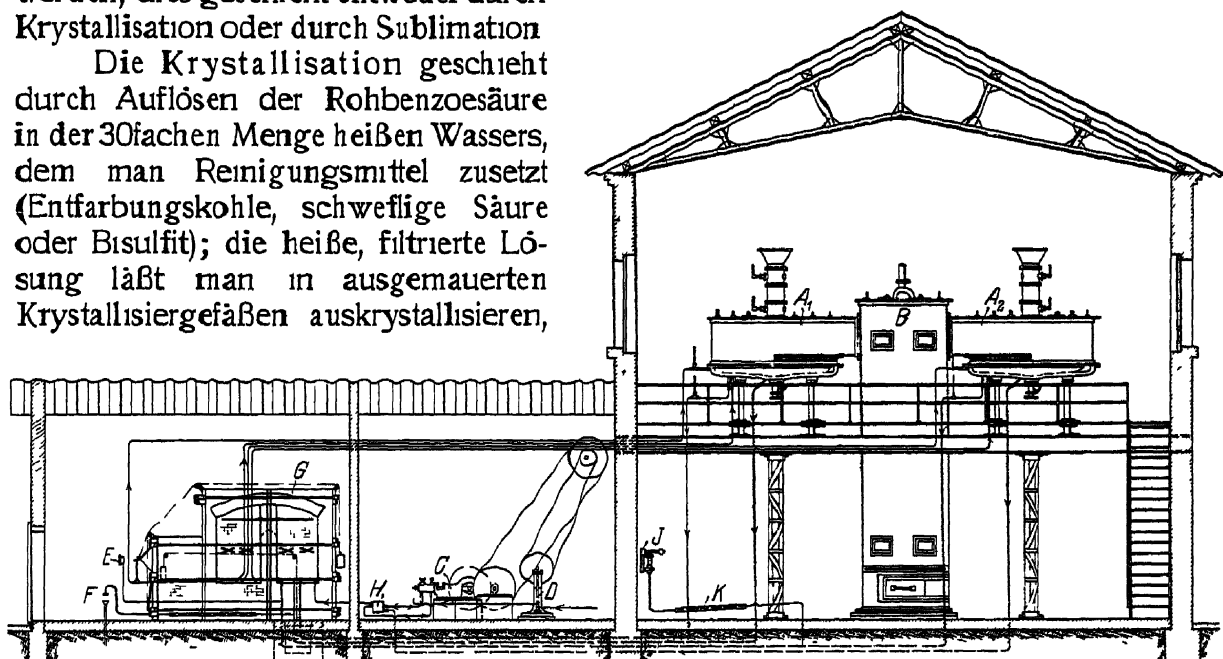



Abb 102. Sublimationsanlage für Benzoesaure von OPITZ & KLOTZ, Leipzig.
A_1, A_2 Sublimierblasen, *B* Sublimierkammer; *C* Zirkulationspumpe, *D* Füllpumpe, *E* Hydraulikmanometer; *F* Abblaseschraube, *G* Heißwasserofen, *H* Ventil, *J* Sicherheitsventil, *K* Kuhlrohr

Dauer 40—50^h. Die abfiltrierten Krystalle werden geschleudert und getrocknet und ergeben eine Benzoesäure vom *Schmelzp.* 120—122°.

Die Sublimation der Benzoesäure liefert direkt reinere Ware, wenn vorsichtig sublimiert wird In einigen Benzoesäurefabriken verwendet man zum Sublimieren Blasen aus Aluminium, welche durch innen liegende Aluminium-Dampfschlangen mittels Dampfes auf 160—180° geheizt werden. Ausführliche Angaben s. R. FREUND (*Chem-Ztg.* 51, 803 [1927]) Viel einfacher und rationeller arbeitet man aber in den Sublimierblasen, welche nach dem System FREDERKING mittels der homogen eingegossenen Heizschlangen durch Heißwasser beheizt werden, wodurch genauestes Einhalten der erforderlichen Temperatur ermöglicht und dadurch jede Zersetzung, Anbrennen u. dgl. vermieden wird (s Abb 102)

2 Sublimierapparate (Sublimierblasen oder Schalen), A_1 und A_2, sind an eine gemeinschaftliche Sublimierkammer *B* angeschlossen, die Sublimierschalen nimmt man am zweckmäßigsten von großem Durchmesser, aber geringer Höhe, um das Entweichen des Sublimates zu erleichtern. Befordern kann man das Entweichen des Sublimates aus der Sublimierblase durch Hindurchleiten von erwärmter, trockener Luft — nur muß hierbei darauf geachtet werden, daß durch die eingeführte Luft nicht schädlich wirkende Luftstrudel im Apparate entstehen, welche das Entweichen

des Sublimates nicht nur nicht befördern, sondern sogar verhindern, indem sie das Sublimat auf den Boden der Blase niederdrücken Diese Luftschlangen müssen in bestimmter Höhe der Blase und deren Luftlöcher in der Weise angebracht werden, daß die eingeführte Luft in Richtung nach der Vorlage strömt. Je nach der gewünschten Tagesleistung an Sublimat nimmt man die Sublimierblase von 2—3 *m* Durchmesser und 1600 *mm* Hohe.

Da Benzoesäure leicht sublimiert, braucht nur der Boden der Sublimierschale beheizbar sein, während bei manchen schwer sublimierenden Stoffen bekanntlich auch die Wand, der Deckel und der Sublimierstutzen beheizt werden müssen.

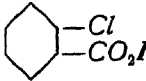
Zur Sublimation verwendet man vollstandig trockene Ware; als Heizmittel dient Heißwasser von 160—177°.

Um Färbungen und Zersetzungen zu vermeiden, kleidet man die Benzoesäuresublimierschale innen mit Aluminium oder Blei aus; der Deckel und Sublimierstutzen wird ganz in Aluminium ausgeführt, die Sublimierkammer ist aus Holz angefertigt und hat unten die notigen Entleerungstüren.

Mitunter besitzt die sublimierte Benzoesäure unangenehmen Geruch (von Chlorverbindungen stammend); in diesem Falle muß das Sublimat im Trockenraume längere Zeit bei 60° getrocknet werden, um den Nebengeruch zu entfernen.

Eigenschaften. Benzoesäure bildet monokline glänzende Nadeln oder Blätter. *Schmelzp.* 121,4°; *Kp* 249,2°; *D* 1,292. 1000 Tl. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 Tl. Säure, bei 10° 2,068 Tl., bei 17,5° 2,684 Tl, bei 31° 4,247 Tl., bei 75° 21,931 Tl. Die Verbindung löst sich in 2 Tl. Alkohol, 3 Tl. Äther, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie sublimiert schon bei 100° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Die Dämpfe riechen eigentümlich und reizen zum Niesen und Husten. Beim Gluhen mit Kalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und Benzol. Einen Chlorgehalt kann man durch die bekannte Kupferdrahtreaktion erkennen.

Benzoesäure wirkt gärungs- und faulniswidrig und temperaturherabsetzend (V. GERLACH, Physiologische Wirkungen der Benzoesäure und des benzoesauren Natriums Wiesbaden, H Stadt). Ihre medizinische Anwendung ist sehr geringfügig. In beträchtlichen Mengen dient sie zur Konservierung von Nahrungsmitteln (Hackfleisch, Margarine, Bier, süßen Früchten). Doch ist diese Verwendung in manchen Ländern untersagt (B K. LEHMANN, *Chem.-Ztg* **32**, 949, 952 [1908]; v VIETINGHOFF-SCHEEL, *Chem-Ztg.* **33**, 181 [1909]). Benzoesaure dient ferner zur Herstellung von Anilinblau, Anthrachinonfarbstoffen, Salzen, Estern, von Benzoylchlorid und -anhydrid u s. w sowie in der Tabakindustrie.

Die Salze der Benzoesaure mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich Das Natriumsalz, $C_6H_5 \cdot CO_2Na + H_2O$, wird durch Neutralisation einer Sodalosung mit der Säure, die in schwachem Uberschuß vorhanden sein soll, gewonnen oder im großen durch Zusammenschaufeln von Benzoesaure mit der berechneten Menge gepulverten Atznatrons. Es bildet ein weißes Pulver oder kornige Massen, loslich in 1,8 Tl. Wasser oder in 45 Tl Alkohol Die Lösung reagiert neutral oder schwach sauer und hat sußlich adstringierenden Geschmack. Mit Eisenchlorid gibt sie einen rotbraunen Niederschlag von Ferribenzoat Das Salz dient in großen Mengen als Konservierungsmittel (Benzotron-Einmache-Tabletten von *Riedel*) Es wird im *E. P* 257881 des BENZOL-VERBANDES, Bochum, als korrosionsverhindernder Zusatz zu alkoholhaltigen Motortreibmitteln empfohlen Der Kraftstoff Monopolin extra enthält weniger als 0,1% Natriumbenzoat (*Chem-Ztg.* **52**, 252 [1928])

Das Lithiumsalz, $C_6H_5 \cdot CO_2Li$, in üblicher Weise erhalten, bildet ein weißes, luftbestandiges Pulver oder dunne glanzende Schuppchen, loslich in 3 Tl kaltem, 2 Tl heißem Wasser und in 10 Tl Alkohol von 90%. Anwendung bei Gicht. Magnesiumbenzoat, $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Mg + 3\,H_2O$, weißes, krystallinisches Pulver, loslich in 20 Tl Wasser von 15°, leicht loslich in kochendem Wasser, ferner in 20 Tl 90%igem Alkohol. *Schmelzp* etwa 200° Anwendung in der Heilkunde. Auch Calciumbenzoat, $(C_6H_5\,CO_2)_2\,Ca + 3\,H_2O$, findet (bei Arthritiden) in der Heilkunde Verwendung („Lacessan“) (K F. KUHN, *Munch med Wchschr* 72, 1841) Die Schwermetallsalze der Benzoesaure sind nicht oder sehr schwer losliche Niederschläge.

Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, eigentümlich stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit. *Schmelzp.* -1^0; *Kp* 198^0, D^{20}_4 1,2122. Man stellt die Verbindung aus Benzoesäure durch Einwirkung von Sulfurylchlorid, aus dem Natriumsalz durch Behandlung mit schwefliger Säure und Chlor (*M. L. B, D. R. P.* 210 805) oder chlorsulfonsaurem Natrium her (*BASF, D. R. P.* 146 690). Auch aus Benzotrichlorid kann sie in sehr glatter Weise durch Zusatz der berechneten Menge Wasser bei Gegenwart von etwas Eisenchlorid (*BASF, D. R. P.* 331 696) oder von Zinkchlorid (THE MATHIESON ALKALI WORKS, New York, *A. P.* 1 557 154) in quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Recht gut verläuft auch die Chlorierung von Benzaldehyd (*A.* **3**, 262 [1832]), wobei sehr reines Benzoylchlorid erhalten wird. Das Handelsprodukt ist häufig durch Chlorbenzoylchlorid verunreinigt (V. MEYER, *B.* **24**, 4251 [1891]) Das Halogen ist im Benzoylchlorid sehr reaktionsfähig. Diese Eigenschaft ermöglicht die Verwendung der Substanz zur Einführung der Benzoylgruppe in Alkohole, Phenole und Amine (C. SCHOTTEN, *B.* **17**, 2545 [1882], **23**, 3430 [1890], E. BAUMANN, *B.* **19**, 3218 [1886]), zu deren Nachweis und Charakterisierung vielfach Benzoylderivate dienen. Das Benzoylchlorid wird zur Herstellung von Benzoylsuperoxyd (Bd. **II**, 285), gewissen Algolfarbstoffen (Bd. **I**, 195) und Benzoylekgonin in der Technik benutzt.

Benzoesäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$, bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 42^0; *Kp* über 400^0, die durch Zersetzung von Benzotrichlorid mittels *konz* Schwefelsäure erhalten werden können, zweckmäßiger aber durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf ein Gemisch von Natrium- und Calciumbenzoat (VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, *D. R. P.* 161 882) dargestellt werden.

Benzoesauremethylester, Niobeöl, $C_6H_5 \cdot CO_2\ CH_3$, bildet eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit. *Kp* $198{,}6^0$, D^{15}_{15} 1,0942 Die Verbindung wird durch Kochen der Saure (50 Tl.) mit Methylalkohol (120 *Vol.-Tl.*) bei Gegenwart von *konz* Schwefelsaure (6 *Vol.-Tl*) hergestellt Sie dient zu Parfümeriezwecken und in der Celluloselackindustrie. Als Weichmachungsmittel werden ferner verwendet: Benzoesäurebutylester, Benzoesäurebenzylester (s. Bd. **II**, 288) sowie der Benzoesaureamylester (A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **1927**, 567).

Chlorbenzoesäuren.

o-Chlorbenzoesäure, $C_6H_4(Cl)(CO_2H)$, krystallisiert in großen Nadeln vom *Schmelzp* 140^0; *Kp* 287^0. 1 Tl löst sich in 881 Tl Wasser von 0^0. Zur Darstellung (C GRAEBE, *A.* **276**, 54 [1893]) kocht man 20 Tl. o-Chlortoluol mit 450–500 Tl Wasser und 30 Tl Permanganat $1^1/_2{}^h$ am Ruckflußkuhler, nach weiterem Zusatz von 15 Tl Permanganat noch $1-1^1/_2{}^h$ und schließlich mit derselben Menge die gleiche Zeit, treibt unverändertes Chlortoluol über, dampft das Filtrat ein und fällt es mit 30–35 *Vol-Tl* Salzsäure. Ausbeute 85–88% des verbrauchten Chlortoluols. Bei der Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd gewinnt man die Säure als Nebenprodukt

Uber die Gewinnung aus o-Cyanbenzylsulfochlorid durch Chlorierung und Verseifung des gebildeten o-Chlorbenzotrichlorides s *D. R. P.* 229 873, *M. L. B.* Chlorbenzotrichlorid entsteht anscheinend auch beim Erhitzen von o-toluolsulfosaurem Natrium mit Thionylchlorid unter Druck (*D. R. P* 282 133, *M. L. B.*)

Das Halogen haftet in der Chlorbenzoesäure relativ lose und laßt sich leicht – bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator – mit Phenolen, Aminen, Thiophenolen, Alkalisulfhydraten, Sulfinsauren, Glykokoll u. s w umsetzen Diese von F ULLMANN sehr genau erforschte Reaktion hat bislang noch keine technische Verwertung gefunden (*B.* **36**, 2283 [1903], **37**, 853, 4526 [1904]; **38**, 732, 2111 [1905], *A* **355**, 312 [1907]; *Cassella, D. R. P.* 189 200, *M. L. B., D. R P.* 125 456, 142 506, 142 507, 145 604). o-Chlorbenzoesaure ist Ausgangsmaterial für Azosalicylsäure (Eriochromflavin *A*, *Geigy*), einen sehr echten, gelben Wollfarbstoff.

m-Chlorbenzoesaure bildet kleine Prismen vom *Schmelzp* 158°. Sie entsteht aus m-Chlortoluol durch Oxydation, aus m-Aminobenzoesaure mittels der SANDMEYERschen Reaktion, aus Benzoesaure durch Behandlung mit einem Gemisch von Salzsaure und Salpetersaure (W GLUUD, *D. R P.* 266 577) und wird technisch nicht angewendet.

p-Chlorbenzoesaure, monokline Tafeln und Prismen (aus Alkohol-Äther). *Schmelzp.* 243° Darstellung aus p-Chlortoluol durch Oxydation mit Permanganat (H M. ULLMANN, *Amer. Chem. Journ.* **16**, 583 [1894]). Das Natriumsalz kommt als Microbin (GES FUR STERILISATION M B H, Berlin) als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, Früchte in den Handel

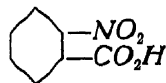
Nitrobenzoesäuren.

Bei der Nitrierung der Benzoesäure entstehen alle 3 Mononitroderivate nebeneinander, die m-Verbindung in weitaus überwiegender Menge, die p-Verbindung nur spärlich. A. F. HOLLEMAN (*Ztschr. physikal. Chem* **31**, 79 [1899]) hat den Vorgang des Nitrierungsprozesses sehr genau untersucht.

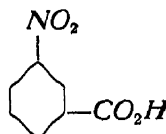
Bei	$-30°$	entstehen	14,4% o-,	85 % m-,	0,6% p-Saure
„	0°	„	18,5% „	80,2% „	1,3% „
„	$+30°$	„	22,3% „	76,5% „	1,2% „

Man sieht, daß die Ausbeute an o-Säure erheblich mit der Temperatur steigt, während die an p-Verbindung stets unbedeutend ist. Aber nur die Isolierung der in größter Menge gebildeten m-Nitrobenzoesaure gelingt leicht.

$C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$

o-Nitrobenzoesäure bildet trikline Nadeln (aus Wasser) vom *Schmelzp.* 144° (147°), charakterisiert durch intensiv süßen Geschmack. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 0,625 Tl.

Zur Darstellung kann man o-Nitrotoluol oder o-Nitrobenzylchlorid mit Permanganatlosung oxydieren (P. MONNET, F REVERDIN und E. NOELTING, *B* 12, 443 [1879]; E. NOELTING, *B*. **17**, 385 [1884], F. ULLMANN und J. B UZBACHIAN, *B* **36**, 1799 [1903]) Besser benutzt man aber Braunstein als Oxydationsmittel bei Gegenwart von Schwefelsaure (*BASF, D. R P* 179 589) Diese Oxydation verlauft befriedigend, wenn man bei einer über 100° liegenden Temperatur arbeitet Uber die Oxydation von o-Nitrotoluol mit Salpetersaure s *A P.* 1 488 730 (*Chem. Ztrbl* **1925**, I, 900). o-Nitrobenzoesäure findet keine technische Verwendung, da man ihr vielgebrauchtes Reduktionsprodukt, die Anthranilsaure, aus anderen Ausgangsmaterialien billiger herstellt

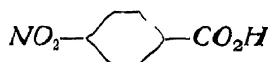
m-Nitrobenzoesäure bildet Blattchen (aus Wasser) oder monokline Tafeln (aus verdünntem Alkohol). *Schmelzp* 140–141°, D_4 1,494. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 0,238 Tl

$C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$

In ein inniges Gemisch von 100 Tl entwasserter, gepulverter Benzoesaure und 200 Tl fein zerriebenem Kaliumnitrat tragt man allmählich unter fortwährendem Ruhren 300 Tl. Schwefelsauremonohydrat ein Die Nitrierung erfolgt unter ziemlich starker Erwarmung Sie wird durch vorsichtiges, gelindes Erhitzen auf dem Sandbade zu Ende geführt. Die gebildeten Nitrobenzoesauren scheiden sich als olige Schicht ab, die beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt Er wird zur Entfernung anhaftender Verunreinigungen mehrmals mit wenig Wasser umgeschmolzen und dann mit Soda in Losung gebracht Beim Eindampfen der Flussigkeit scheidet sich das schon krystallisierende Natriumsalz der m-Verbindung zuerst ab Es wird durch Umkrystallisieren gereinigt und dann durch Salzsaure zerlegt In den Laugen bleiben die Natriumsalze der o- und p-Saure gelost (H HUBNER, *A* **222**, 72 [1884], cf I LIEBERMANN, *B* **10**, 862 [1877]) Das Verfahren ist wegen der Trennung der isomeren Sauren muhsam

Da die Nitrierung des Benzaldehyds fast ausschließlich das m-Derivat liefert, so schlägt die *BASF* vor, diesen als Ausgangsmaterial zu benutzen Man oxydiert alsdann mit Natriumhypochloritlösung (*D R P.* 211 959) Zu 151 Tl Aldehyd fügt man eine Hypochloritlösung, welche 71 Tl wirksames Chlor und 40 Tl Natriumhydroxyd enthält, langsam unter Umrühren und zeitweiser Kühlung hinzu Zuletzt erwärmt man noch einige Zeit, bis alles Oxydationsmittel aufgebraucht ist. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der Saure aus Den im Filtrat gelöst gebliebenen Rest gewinnt man durch Ansäuern.

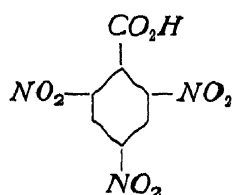
Die Verbindung dient zur Herstellung von m-Aminobenzoesaure.

p-Nitrobenzoesäure, Blättchen aus Wasser *Schmelzp* 238° 100 Tl Wasser lösen bei 15° 0,0213 Tl

$NO_2-C_6H_4-CO_2H$

Kocht man 50 Tl p-Nitrotoluol mit 250 Tl Chromsaure, 110 Tl Schwefelsaure und 450 Tl. Wasser 18h am Ruckflußkuhler, so erhalt man eine fast rein weiße p-Nitrobenzoesaure (A SCHLOSSER und ZD H SKRAUP, *Monatsh. Chem* **2**, 519 [1881]) Auch mit Permanganatlosung ($2^1/_2$ *Mol*, Losung 1. 40) erzielt man sehr gute Ausbeuten. Cf auch *D R P* 117 129 von *Boehringer*, die Nitrotoluol elektrolytisch oxydieren

Die Verbindung wird zur Darstellung von p-Aminobenzoesäure gebraucht.

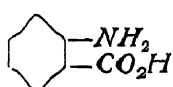
2,4,6-Trinitrobenzoesäure bildet nadelförmige Krystalle, die bei 210° unter glatter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen.

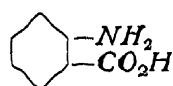
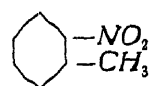
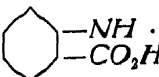
CO_2H, NO_2, NO_2, NO_2

Ausgangsmaterial ist Trinitrotoluol. Man erhitzt 100 Tl. desselben mit einem Gemisch von 500 Tl starker Salpetersäure und 1000 Tl starker Schwefelsäure unter Rückflußkuhlung auf 150—200°, bis eine Substanzprobe sich in verdünnter Sodalosung blank löst (*Griesheim*, *D R.P* 77559). Da dieses Verfahren einen großen Säureuberschuß, viel Zeit und eine umfangreiche Apparatur erfordert, so zieht G LÜTTGEN (*D R.P* 226225) es vor, die Oxydation in salpetersaurer Losung mit Kaliumchlorat vorzunehmen. Er erwärmt 25 *kg* Trinitrotoluol mit 75 *kg* Salpetersaure (48° *Bé*) auf 90—95° und trägt allmählich 50 *kg* Kaliumchlorat unter kraftigem Ruhren ein Die Reaktion erfolgt sofort unter Warmeentwicklung Die Temperatur kann zwischen 100—120° schwanken Die entstandene Saure ist sehr rein Außerordentlich glatt verläuft die Oxydation auch in schwefelsaurer Lösung mittels Chromsaure (*Griesheim*, *D R P* 127325).

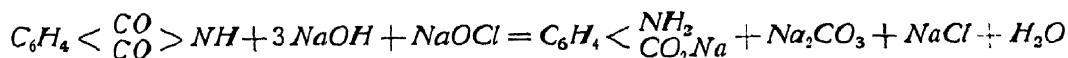
Die Säure geht beim Kochen mit Wasser glatt in Trinitrobenzol über, das eine Zeit lang technisches Interesse hatte. Darstellung einer Bleiverbindung der Trinitrobenzoesäure, die in der Sprengtechnik Verwendung finden soll, s. *D.R.P.* 407416.

Aminobenzoesäuren.

Von diesen hat die o-Verbindung, die Anthranilsäure, die größte technische Bedeutung erlangt, weil sie zur Herstellung von Indigo und Thioindigo dient.

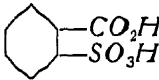
o-Aminobenzoesäure, Anthranilsäure, bildet Blattchen oder trimetrische Krystalle vom *Schmelzp.* 144—145°, sublimierbar. 100 Tl Wasser losen bei 13,8° 0,35 Tl., 100 Tl. 90%iger Alkohol bei 9,6° 10,7 Tl. Sehr charakteristisch für die Verbindung ist ihr süßer Geschmack und die blaue Fluorescenz ihrer Losungen. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin.

$C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$

Anthranilsäure entsteht durch intermolekulare Umlagerung aus o-Nitrotoluol, wenn man dieses mit Alkalien behandelt. Leider sind alle Bemühungen, die interessante Reaktion quantitativ zu gestalten, ergebnislos geblieben (L PREUSS und A. BINZ, *Ztschr angew. Chem.* **13**, 385 [1900], *BASF*, *D.R P.* 114839) Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. R SCHOLL, *Monatsh Chem.* **34**, 1011 [1913] Von zahlreichen Darstellungsverfahren hat sich nur eines praktisch als genügend rentabel erwiesen. Dieses beruht auf dem Abbau des aus Naphthalin billigst zu gewinnenden Phthalimids nach der HOFMANNschen Reaktion. Behandelt man das Imid bei Gegenwart von uberschussigem Alkali mit unterchlorigsaurem Alkali, so unterliegt es einer Zersetzung, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_4(NO_2)(CH_3) \rightarrow C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$$

$$C_6H_4 < {CO \atop CO} > NH + 3\,NaOH + NaOCl = C_6H_4 < {NH_2 \atop CO_2Na} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

(*BASF*, *D R P* 55988) Als Zwischenprodukt entsteht zunachst phthalaminsaures Natrium, $C_6H_4 < {CO\;NH_2 \atop CO_2Na}$, zu dessen Bildung 1 *Mol.* Atznatron verbraucht wird. Will man gute Ausbeuten erzielen, so muß man darauf achten, daß das Mengenverhältnis des unterchlorigsauren Natriums zum Phthalimid genau der angegebenen Gleichung entspricht, wahrend die vorhandene Alkalimenge mindestens der theoretischen gleichkommen soll Man übergießt 1 Tl fein gepulvertes Phthalimid mit einer abgekühlten Losung von 2 Tl. Natriumhydroxyd in 7 Tl Wasser und laßt die Lösung 1h stehen, damit die Umwandlung des Imids in Phthalaminsaure vollständig wird. Zu der klaren Flüssigkeit laßt man unter Ruhren 10 Tl einer Hypochloritlösung von 5,06% *NaOCl* hinzulaufen Die Temperatur steigt hierbei auf 50—60°. Dann erwärmt man einige Minuten auf 80°. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Salz- oder Schwefelsäure Den in Lösung gebliebenen Rest der Anthranilsäure fällt man mit Kupfersulfat als unlösliches Kupfersalz aus.

Andere Darstellungsverfahren haben nur theoretisches Interesse So dienen Phthalylhydroxylamin als Ausgangsmaterial (*D R P.* 130301, 130302, 136788), Phthalylchlorimid (*D R P.* 133950), Sulfoanthranilsaure (*D R P* 129165, 146716), o-Chlorbenzoesäure (*D R P* 145604). Nur

die Oxydation des o-Acettoluids zu Acetylanthranilsäure, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2H)$, die mit Salzsäure verseift wird, kommt noch für die Praxis in Betracht. Man oxydiert mit Permanganatlösung. Wenn man durch Zusatz von Kaliumchlorid die vorzeitige Verseifung des Acettoluids hindert, so erzielt man 80–85% der theoretischen Ausbeute (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *D. R. P.* 119462). Noch besser wirkt ein Zusatz von Magnesiumsulfat (*BASF*, *D. R. P.* 94629). Auf 5 *kg* o-Acettoluid braucht man 10,33 *kg* krystallisiertes Magnesiumsulfat, 600 *l* Wasser und 14,6 *kg* Kaliumpermanganat. Die Anfangstemperatur soll 75–80° betragen, dann auf 85° steigen und $1^1/_2{}^h$ auf dieser Höhe gehalten werden. Die Isolierung der Acetylanthranilsäure und ihre Verseifung erfolgt in bekannter Weise.

Anthranilsäure dient zur Herstellung von künstlichem Indigo und Azofarbstoffen (Lackrot, Pigmentscharlach, Säurealizarinrot), ferner von Thiosalicylsäure, Anthranilsäuremethylester und Methylanthranilsäuremethylester (s. Riechstoffe).

m-Aminobenzoesäure (B. W. GERLAND, *A.* **91**, 188 [1854]). Krystallwarzen vom *Schmelzp.* 174°; D_4 1,5105; 100 Tl. Wasser lösen bei 13,6° 0,569 Tl., 100 Tl. 90%iger Alkohol bei 9,4° 2,2 Tl. Die Verbindung ist leicht löslich in kochendem Wasser und sublimiert zum Teil unzersetzt. Sie wird aus m-Nitrobenzoesäure durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure erhalten und dient zur Herstellung von Azofarbstoffen (Gelb seifenecht, Diamantgelb G).

$C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$

p-Aminobenzoesäure bildet Krystallbüschel vom *Schmelzp.* 186–187°. 100 Tl. Wasser lösen bei 12,8° 0,34 Tl., 100 Tl. 90%iger Alkohol bei 9,6° 11,3 Tl. Man kann die Verbindung durch Reduktion von p-Nitrobenzoesäure gewinnen; praktischer ist es aber, Acet-p-toluid mit Permanganat zu p-Acetylaminobenzoesäure, $CH_3 \cdot CO \cdot NH - C_6H_4 - CO_2H$ (*Schmelzp.* 265,5°), zu oxydieren und aus der in quantitativer Ausbeute entstehenden Säure durch Behandlung mit kochender Salzsäure die Acetylgruppe abzuspalten (A. KAISER, *B.* **18**, 2942 [1885]; F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B.* **36**, 1801 [1903]).

$NH_2-C_6H_4-CO_2H$

p-Aminobenzoesäure dient zur Herstellung von Azofarbstoffen und mehreren Estern, die in der Medizin als Anaesthetica Verwendung finden. Bekannt ist namentlich der Äthylester „Anästhesin"; s. auch Butyn, Cycloform, Novocain, Propäsin, Tutocain.

Sulfobenzoesäuren.

Von den Sulfoderivaten der Benzoesäure hat nur die m-Verbindung eine gewisse Bedeutung. Die o-Verbindung war eine Zeit lang Gegenstand vieler Untersuchungen, weil sie zur Herstellung von Saccharin dienen kann.

o-Sulfobenzoesäure, $C_6H_4(CO_2H)(SO_3H) + 3\,H_2O$, bildet große trimetrische Krystalle, die bei 68–69°, wasserfrei bei 134° schmelzen, löslich in 2 Tl. kaltem Wasser, sehr schwer in Äthylalkohol. Die Kalischmelze liefert glatt Salicylsäure.

Die Säure entsteht durch Oxydation der o-Toluolsulfosäure (C. BÖTTINGER, *B.* **8**, 375 [1875], I. REMSEN, *A.* **178**, 293 [1875]) und ihres Amids (C. FAHLBERG und I. REMSEN, *B.* **12**, 469 [1879]), aus Anthranilsäure durch Behandlung ihrer Diazoverbindung mit schwefliger Säure (F. H. S. MÜLLER und F. WIESINGER, *B.* **12**, 1349 [1879]), aus Thiosalicylsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (*M. L. B.*, *D. R. P.* 69073). Die Überführung der Sulfobenzoesäure in Saccharin ist leicht ausführbar, aber ohne praktisches Interesse.

m-Sulfobenzoesäure (H. OFFERMANN, *A.* **280**, 5 [1894]) ist das Hauptprodukt bei der Sulfurierung der Benzoesäure.

$C_6H_4(CO_2H)(SO_3H)$

1 Tl. wird mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) vorsichtig erwärmt. Die Benzoesäure löst sich bei 40–50° auf. Die Mischung färbt sich unter Entwicklung von etwas schwefliger Säure dunkel. Man erhitzt so lange auf 40°, bis eine Probe in kaltem Wasser völlig löslich ist, gießt dann in 4 Tl. Eiswasser und filtriert die Flüssigkeit in 10 Tl. kochende *konz.* Kochsalzlösung, die noch 0,3 Tl. festes $NaCl$ enthält, hinein. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der Sulfobenzoesäure in weißen Nadeln aus (Ausbeute über 90%).

Es dient zur Herstellung von m-Oxybenzoesäure

p-Sulfobenzoesäure bildet Nadeln vom *Schmelzp* etwa 200° (Zers.). Sie entsteht durch Oxydation von p-Toluolsulfosäure (I. REMSEN, *A* 178, 284 [1874]) und kann zur Gewinnung von Benzoesäure dienen.

$CO_2H—C_6H_4—SO_3H$

Oxybenzoesäuren.

Von den Oxybenzoesäuren ist die Salicylsäure von überragender Wichtigkeit.

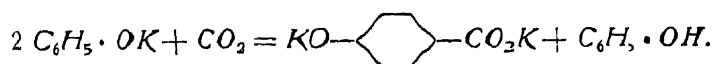
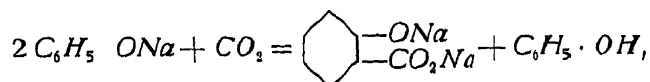
Salicylsäure, acidum salicylicum, o-Oxybenzoesäure, wurde 1838 von R. PIRIA (*Ann. Chim.* [2] **69**, 298; *A* **30**, 151 [1839]; **93**, 262 [1855]), der sie durch Einwirkung von Kali auf Salicylaldehyd herstellte und ihr den Namen gab, entdeckt. Ihr Methylester bildet, wie A. CAHOURS 1843 feststellte, den wesentlichen Bestandteil des Wintergrünöls (aus Gaultheria procumbens) und diente bis zum Jahre 1874 fast ausschließlich zur Gewinnung der Säure, indem er mit Kalilauge verseift wurde (A. CAHOURS, *Ann. Chim.* [3] **10**, 327 [1844]; *A.* **48**, 61 [1844]). B. W. GERLAND erhielt 1852 Salicylsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure (Chem. Soc. Quaterly **5**, 133; *Jahrber. Chem.* **1852**, 493). Aber erst H. KOLBE (*A* **86**, 148 [1853]) erkannte ihre Zusammensetzung als Oxysäure, nachdem er ihren leichten Zerfall in Kohlensäure und Phenol beobachtet hatte Aus eben diesen Spaltprodukten gelang demselben Forscher die berühmte Synthese der Säure im Jahre 1859 (*A.* **113**, 125 [1860]; **115**, 201 [1860]). Er leitete Kohlendioxyd in Phenol ein, während er es gleichzeitig mit Natriummetall behandelte. Durch weitere Ausarbeitung des Prozesses gelangte er zu dem ersten technisch brauchbaren Verfahren (*Journ. prakt. Chem.* [2] **10**, 89 [1874]), das er, seine große Bedeutung richtig einschatzend, in den meisten Kulturstaaten zum Patent anmeldete (*D R. P* 426 [1877]). Es beruht auf der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenolalkali bei hoher Temperatur. Seit 1874 befand sich synthetische Salicylsäure, nach dem KOLBEschen Verfahren von *Heyden* fabriziert, im Handel[1].

$C_6H_4(OH)(CO_2H)$

R. SCHMITT (*D. R. P.* 29939, übertragen an *Heyden*) und R SEIFERT (s *Heyden, D R. P* 38742) verbesserten das Verfahren derart, daß es noch heute ausschließlich zur Gewinnung der Säure dient Ersterer leitete in scharf getrocknetes Phenolnatrium in einem Autoklaven unter Kuhlung Kohlendioxyd ein und erhitzte dann auf 120—140°, letzterer vereinigte die beiden Operationen, indem er das Phenolnatrium direkt unter Druck mit Kohlendioxyd bei 120—145° behandelte. Weiteres uber die Geschichte der Verbindung s Jahresber fur chem. Technol. 1874; *Journ prakt. Chem* [2] **10**, 89 [1874], *B* 8, 1366 [1875] Den Bemühungen KOLBEs und seiner Schüler (namentlich E. v. MEYERS) gelang es, der neuen Industrie zahlreiche Absatzgebiete zu eroffnen.

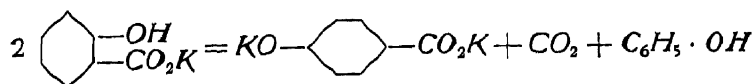
Es ist notwendig, mit einigen Worten die Theorie der Salicylsaurebildung zu erlautern Nach dem alten KOLBEschen Verfahren erhitzt man Phenol mit trockenen Atzalkalien und erhalt Phenolnatrium bzw. Phenolkalium Ersteres geht, wenn man es bei 183—200° mit trockenem Kohlendioxyd behandelt, in salicylsaures Natrium, letzteres in p-oxybenzoesaures Kalium uber:

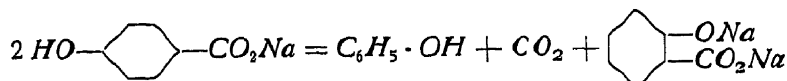
$$2\,C_6H_5\cdot ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}-ONa\\-CO_2Na\end{matrix} + C_6H_5\cdot OH,$$

$$2\,C_6H_5\cdot OK + CO_2 = KO—C_6H_4—CO_2K + C_6H_5\cdot OH.$$

In beiden Fallen wird nur die Halfte des Phenols umgewandelt. Die Reaktion zwischen Phenolnatrium und Kohlendioxyd beginnt schon unter 100°, verlauft am schnellsten zwischen 170—180° und bleibt bis 300° die gleiche Dagegen entsteht aus Phenolkalium zwischen 100 und 150° zunachst gleichfalls Dikaliumsalicylat, mit steigender Temperatur bildet sich daneben das isomere p-oxybenzoesaure Kalium und bei 220° ausschließlich das letztere

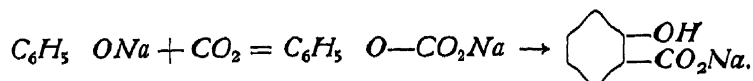
[1] Uber die patentrechtliche Seite vgl E. SCHERING und J F HOLTZ, Der Rechtsstreit in der Patentangelegenheit zwischen SCHERING und dem Prof Dr. H KOLBE. Ein Beitrag zur Patentfrage Berlin 1876. Polytech Buchhandlung (A Seydel) Zur Streitfrage über das KOLBEsche Salicylsaurepatent. — Weitere Mitteilungen zur Streitfrage uber das KOLBEsche Salicylsaurepatent, F v HEYDEN, Dresden 1877. R v. Jahns Verlag

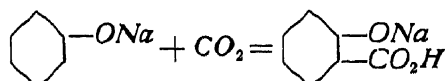
Das primare Kaliumsalz der Salicylsaure geht beim Erhitzen auf 220° unter Phenolabspaltung in Dikalium-p-oxybenzoat uber.

$$2\ C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-CO_2K\end{matrix} = KO-C_6H_4-CO_2K + CO_2 + C_6H_5\cdot OH$$

Das primäre Natriumsalz der Salicylsaure erfahrt dagegen keine Umlagerung in p-Verbindung, sondern geht nur unter Verlust von Phenol und Kohlendioxyd in Dinatriumsalicylat über Erhitzt man aber primäres p oxybenzoesaures Natrium im Kohlendioxydstrom auf 280–290°, so entsteht umgekehrt neben freiem Phenol Dinatriumsalicylat

$$2\ HO-C_6H_4-CO_2Na = C_6H_5\cdot OH + CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}-ONa\\-CO_2Na\end{matrix}$$

Die beiden Alkalisalze zeigen also bei der KOLBEschen Reaktion ein grundverschiedenes Verhalten.

Bei der SCHMITTschen Abänderung des KOLBEschen Prozesses entsteht zunachst aus Phenolnatrium uud Kohlendioxyd bei gewohnlicher Temperatur phenylkohlensaures Natrium:

$$C_6H_5\ ONa + CO_2 = C_6H_5\ O-CO_2Na \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-CO_2Na.\end{matrix}$$

Erhitzt man dieses unter Luftabschluß genugend lange, so lagert es sich glatt in salicylsaures Natrium um Bei diesem Verfahren wird also das gesamte Phenol ausgenutzt In einer Reihe von Abhandlungen bekampft S. TIJMSTRA Bz (*B* **38**, 1375 [1905]; **39**, 14 [1906], **45**, 2837 [1912]) diese bislang allseitig anerkannte Theorie der Salicylsäurebildung Nach seiner – wohlbegründeten – Ansicht entsteht als Endprodukt nicht das gewohnliche Natriumsalicylat, sondern Phenolnatrium-o-carbonsaure, indem also Phenolnatrium direkt Kohlendioxyd addiert

$$C_6H_5-ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}-ONa\\-CO_2H\end{matrix}$$

Vgl. hierzu K. BRUNNER: „Über den chemischen Prozeß der Synthesen durch die Aufnahme der Kohlensäure" (*A.* **351**, 313 [1907])

Die technische Ausfuhrung[1] des Salicylsaureprozesses umfaßt 2 Operationen: 1. die Herstellung des salicylsauren Natriums (Autoklavenbetrieb), 2. die Abscheidung und Reinigung der Salicylsaure.

1. Salicylsäureschmelze Das ursprungliche KOLBEsche Verfahren wurde von 1874–1884/85 bei *Heyden* in folgender Weise ausgefuhrt. In großen eisernen Kesseln wurde Phenol so lange mit Atznatronlauge bis auf 183° erhitzt, als noch Wasser uberdestillierte. Darnach wurde in das trockene Natriumphenolat trockenes CO_2 bei 183–200° geleitet Zur Erreichung dieser Temperaturen wurden die Kessel durch direktes Feuer beheizt. Da ohne Druck und ohne Vakuum gearbeitet wurde, waren es einfache Kessel mit Rührwerk von einem Durchmesser von 1500 *mm* und 650 *mm* lichter Höhe. Da infolge direkter Feuerung das Anbrennen von Krusten leicht eintreten konnte (und oft vorkam), so mußte die Einmauerung der Kessel sehr sorgfaltig ausgefuhrt werden. Nach dem Verfahren von KOLBE wurde ein unreines Salicylat erhalten, vor allem war es schwer, es von dem mitentstandenen Phenol (S. 235) vollständig zu befreien, so daß ein Teil des Phenols in der alkalischen Lösung verblieb und nach dem Ausfallen der Salicylsäure mit der sauren Mutterlauge verlorenging. Auch war das zurückerhaltene Phenol nicht zum nachsten Ansatz direkt verwendbar, es mußte zuvor rektifiziert werden.

Diese Ubelstande werden beim SCHMITTschen Verfahren vermieden, da bei diesem das angewendete Phenol fast quantitativ in Salicylat umgewandelt wird.

Vor allem wird dadurch, daß die Kohlendioxydeinwirkung auf das Phenolat und die Umwandlung des Phenylnatriumcarbonats in Salicylat bei Luftabschluß und unter Druck, auch bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet (zwischen 90–145°), die Bildung stark farbender Stoffe zum großen Teil vermieden, also reineres Salicylat erhalten

Durch SEIFERTS Verbesserung wurde das SCHMITTsche Verfahren, welches weiterhin auch auf die Darstellung homologer und substituierter Salicylsäuren aus-

[1] Mitbearbeitet von E NAEF

gedehnt wurde (*D. R. P.* 31240, 33635), erst rationell und lukrativ. Es erfordert ein vollständig wasserfreies Phenolat. Dieses kann in einem besonderen Apparate durch Auflösen des Phenoles in *konz.* Natronlauge und Eindampfen dieser Phenolatlösung unter Vakuum zur Staubtrockne dargestellt werden oder in der Weise, daß man die Phenolatlösung in den Salicylautoklav einsaugt und sie darin unter Vakuum zur Staubtrockne verdampft. Der letzte Weg ist der ratsamste, weil dadurch jede Berührung des Phenolates mit Luft vermieden wird. Man verfährt dann in folgender Weise: Zerkleinertes Ätznatron (s. Ameisensaure, Bd. I, 339) wird in einem durch Abgase oder Abdampf beheizten eisernen Kessel mit wenig Wasser gelost. Hierauf gibt man unter Rühren die nötige Menge Phenol in Stucken oder im geschmolzenen Zustande hinzu, wobei rasch Lösung erfolgt. Diese wird nun im Salicylautoklaven (Abb. 103) unter kräftigem Rühren eingedampft, zuerst ohne Vakuum, um ein Überschaumen zu vermeiden, dann mit hohem Vakuum, und so in staubtrockenes Phenolat verwandelt.

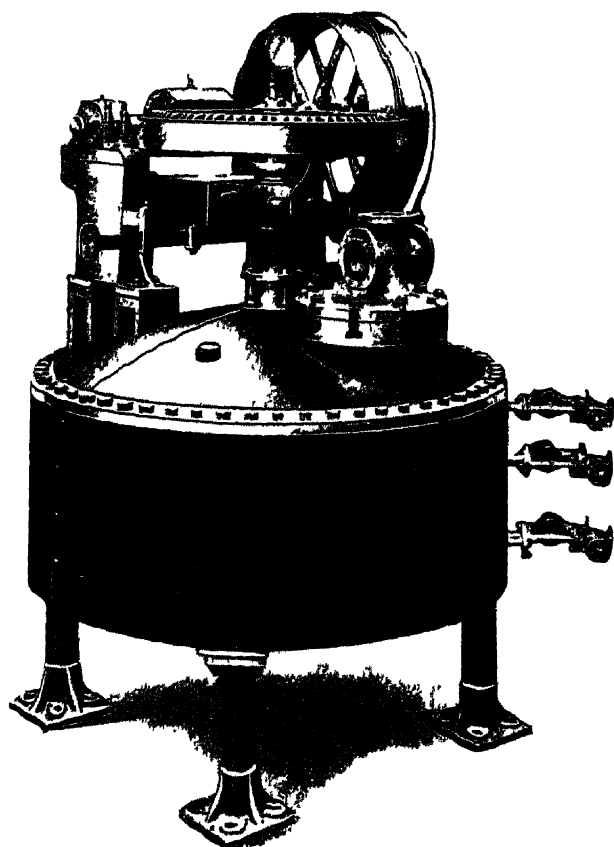
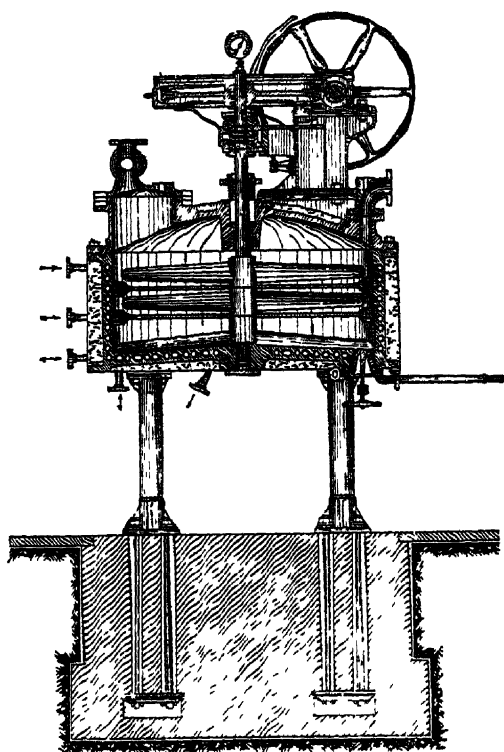



Abb. 103 Abb 104

Salicylsaureautoklav mit Rührwerk nach A. HEMPEL, beheizt durch Dampf oder hochuberhitztes Druckwasser, von OPITZ & KLOTZ, Leipzig

Je reiner das verarbeitete Atznatron und Phenol sind, desto reiner wird die Salicylsaure, deshalb stellt man an das Phenol hohe Forderungen betreffs seiner Reinheit: es muß einen Ep von 39–39,6° haben und darf sich beim Schmelzen nicht roten, was auf leichten o-Kresolgehalt zurückzufuhren ist. Die reinste Salicylsäure wird aus synthetischem Phenol dargestellt Das Atznatron soll 95–96%ig und moglichst frei von Eisen sein.

Zwecks Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Phenolate muß trotz guten Vakuums eine hohe Temperatur (150–160°) eingehalten werden Eine Autoklavenfullung besteht aus 300 *kg* Phenol und 135–137 *kg* $NaOH$, gelost in 200 *l* H_2O. Das Eindampfen zur Staubtrockne erfordert 18–20^h Bei einer Großfabrikation verwendet man zweckmaßig einen speziellen Eindampfvakuumkessel, der dann durch geeignete Vorrichtungen direkt in die Druckautoklaven entleert

wird, woselbst das Phenolat noch einige Zeit nachgetrocknet wird Man kann auf diese Weise die Autoklavenbatterie besser für die Umsetzung mit CO_2 ausnutzen. Bevor CO_2 in das vollständig trockene Phenolat eingeleitet werden kann, muß es auf unter 100° abgekühlt werden. Das Abkühlen der mit direktem Feuer beheizten, mit starkem Mauerwerk umgebenen Autoklaven erforderte ungefahr 12ʰ, dieser große Zeitverlust wurde durch die von A. HEMPEL seit 1900 in die Technik eingeführten Autoklaven, System FREDERKING, erspart Die Beheizung bzw Kühlung der FREDERKING-Autoklaven erfolgt bekanntlich mittels der homogen in die Wand und den Boden des Autoklaven eingegossenen Heiz- bzw Kühlschlangen, durch welche das Heizmittel, hochgespannter Dampf, vorteilhafter aber Heißwasser, bzw. kaltes Wasser, zirkuliert. Die Heißwasserbeheizung ist die einfachste und billigste Beheizungsart und ist daher jetzt bei allen deutschen und vielen ausländischen Salicylsäurefabriken eingeführt worden Die Erhitzung des Wassers erfolgt in dem Heißwasserofen; die Zirkulationspumpe (Patent OPITZ & KLOTZ, Leipzig) sorgt für den notigen Umlauf des Heißwassers. Durch Anwendung der Heißwasserbeheizung ist man in der Lage, die gewünschte Temperatur auf einen Grad genau einzuhalten, was für die Salicylsaurefabrikation von sehr großem Wert ist, weil hier die Temperaturen allmahlich gesteigert und genau eingehalten werden müssen, um Zersetzungen zu vermeiden. Seit Einführung dieser mit Heißwasser beheizten Autoklaven wird viel reinere Rohsalicylsäure bei höherer Ausbeute erhalten, auch sind Brände und Explosionen (die früher in Salicylsäurefabriken häufig vorkamen) absolut unmöglich.

Außerordentlich wichtig ist auch das rationell konstruierte Rührwerk, welches kräftig gebaut sein muß, gewöhnlich ineinandergreifende Rührarme besitzt, Boden und Wand von jeder Krustenbildung frei halt und so eine schnelle und vollständige Bildung absolut trockenen Phenolates und Salicylates ermöglicht (Abb. 104).

Bei der Phenolatbildung und auch bei der Salicylatbildung gibt es Momente, in denen große Anforderungen an das Rührwerk gestellt werden, vor allem ist darauf zu achten, daß es in diesen Momenten nicht zum Stillstand kommt, weil sonst das Reaktionsprodukt schnell zu einer steinharten Masse erstarrt, welche dann durch Herauslösen entfernt werden mußte Es ist als erste Regel zu betrachten, daß das Rührwerk vom Anfang bis zum Ende der Autoklavenarbeit nicht zum Stillstand kommen darf.

In England und den Vereinigten Staaten werden anstatt vertikaler Autoklaven horizontale Apparate angewendet, in denen Chargen von 500 – 1000 *kg* verarbeitet werden Der Autoklav ist mit einem Heizmantel für uberhitzten Dampf umgeben, der gleichfalls als Kuhlmantel mit Wasser benutzt werden kann, und der in kürzester Zeit gestattet, die Temperatur zu wechseln Ein kraftiges Ruhrwerk, das so gebaut ist, daß jede Stelle des Autoklaven bestrichen werden kann, ist sehr wichtig Ferner sind Thermometer und Manometer fur Druck und Vakuum angebracht Die beiden Stopfbuchsen sind selbstverstandlich gegen allen Kohlensaureverlust absolut abgedichtet, mussen aber trotzdem leicht geolt werden, was unter Druck erfolgt Dies ist notwendig, da es sich gezeigt hat, daß in den letzten Stufen der Carbonisierung die Masse außerst fein pulverisiert ist und leicht in die Stopfbuchsen eindringt Infolge des hohen Druckes wird das Ruhrwerk dann so gebremst, daß es anhalt und nicht mehr in Bewegung gesetzt werden kann Dieses Anhalten wurde meist auf Klumpenbildung zurückgefuhrt, was jedoch bei normalem Arbeiten nicht der Fall ist Dies kommt vor, wenn die Kohlensaure nicht ganz trocken ist, oder wenn Zersetzung unter Bildung von Phenol stattgefunden hat, weil zu rasch carbonisiert wird

Zur Herstellung der Kohlensäure benutzte man fruher Euboa-Magnesit, welcher, im Retortenofen gebrannt, ein sehr reines CO_2 liefert, das nach der Trocknung uber Schwefelsäure auf 10 *Atm* komprimiert oder bei 60 *Atm.* verflüssigt wurde. Der Gebrauch flüssiger Kohlensäure ist einfacher, stellt sich aber teurer als der von nur auf 8 – 10 *Atm.* komprimiertem CO_2 Jetzt wird die meiste Kohlensäure für diese Zwecke aus Koks erhalten nach dem rationellen und sehr billigen Verfahren (s. Kohlensaure) der Firma G. A SCHÜTZ, Wurzen in Sachsen.

Die Absorption des CO_2 durch das Phenolat findet unter Wärmeentbindung statt, geht am Anfange sehr lebhaft vonstatten und muß genau überwacht werden. Man kühlt das im Autoklaven befindliche Natriumphenolat behufs Carbonisierung

auf etwa 50° ab und beginnt mit dem Einleiten von CO_2 unter ständiger Wasserkühlung, die Absorption ist sehr intensiv, und man unterbricht nach einiger Zeit etwa $^1/_2{}^h$ und führt dann das Einleiten weiter, bis ungefähr die theoretische Menge eingeleitet ist, was man am Ansteigen des Druckes auch leicht erkennt. Alsdann wird der Autoklav langsam mit überhitztem Dampf angewärmt und der Druck auf etwa 6 *Atm.* gesteigert. Das überschüssige Kohlendioxydgas wird abgelassen und wieder komprimiert. Es gelingt auch, direkt heißes Natriumphenolat durch Behandlung mit Kohlendioxyd durch langsames Einleiten umzusetzen; jedoch sind die Ausbeuten an Salicylsäure hierbei etwas weniger gut.

Der Verbrauch an Kohlendioxyd wird durch die Wage oder durch Rotamesser festgestellt, es ist natürlich ein bestimmter Überschuß an CO_2 nötig, um möglichst alles Phenolat in Salicylat umzuwandeln. In der Praxis ist eine quantitative Überführung des Phenolats in Salicylat nicht möglich, aber eine 95—98%ige Umsetzung muß bei vorsichtigem Arbeiten erreicht werden. Ist die Salicylatbildung beendigt, so wird der CO_2-Überschuß entfernt und das Salicylat direkt in wenig Wasser im Autoklaven aufgelöst, um in den Vorratsbehälter für Salicylatlösung gedrückt zu werden.

Da im Salicylatautoklaven sowohl unter Vakuum als auch unter hohem Druck mit schädlichen bzw. giftigen Materialien (CO_2 und Phenol) gearbeitet wird, so müssen alle Dichtflächen sicher abgedichtet sein, vor allem die Stopfbüchsen, um nicht die Gesundheit der Arbeiter zu gefährden. Der Salicylsäure-Autoklavenraum soll daher auch gute Einrichtungen für Belüftung und Belichtung haben, die Höhe des Raumes nehme man nicht zu niedrig.

Reinigung der Salicylatlösung: Wie bereits erwähnt, ist auch bei sehr genauem Arbeiten in dem aus Phenolnatrium entstandenen salicylsauren Natrium stets etwas freies Phenol enthalten. Man entfernt es vor dem Auflösen des Salicylates im Autoklaven bereits so weit wie möglich, indem man gespannten Dampf durch den Autoklaven strömen läßt, welcher das freie Phenol mitnimmt und mit diesem in einem Kühler kondensiert wird. Dieses Phenolwasser wird zusammen mit dem beim Eindampfen der Phenolnatriumlösung abdestillierten Wasser zur Herstellung der Phenolnatriumlösung verwendet, also stets in den Kreislauf des Prozesses zurückgeführt, so daß es nicht verlorengeht.

Nur noch Spuren freien Phenols bleiben im Salicylat zurück und gehen in dessen Lösung mit über. Je nach der Reinheit des verarbeiteten Ätznatrons ist das Salicylat mehr oder weniger grau bis gelblich gefärbt; seine wässerige Lösung erscheint rotbraun. Sie kann nach der von HOFFMANN, Ludwigshafen, angegebenen Methode (*D. R. P.* 65131) gereinigt werden. Die Salicylatlösung wird darnach in der Wärme so lange mit 5%iger Zinnsalzlösung behandelt, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Die Reinigung der Schmelzlösung ist in starker Verdünnung vorzunehmen; vor dem Filtrieren der gereinigten Lösung ist das Zinn vollständig als $SnO(OH)_2$ auszufällen, woraus es leicht regeneriert werden kann. Recht gute Resultate werden auch erhalten, wenn man zur wässerigen Lösung der Salicylatschmelze 2—3 *kg* Natriumsulfit oder Bisulfit hinzusetzt, wonach beim Ansäuern eine fast weiße Rohsalicylsäure ausfällt. Über die Verwendung von Ceriterden zur Reinigung der rohen Salicylsäure s. *D. R. P.* 437924 der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT AUER GES. M. B. H., Berlin.

2. Abscheidung und Reinigung der Salicylsäure. Zum Ausfällen der Salicylsäure kann Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet werden; soll die gefällte Rohsalicylsäure später durch Sublimation gereinigt werden, so ist es ratsam, nur Schwefelsäure zum Fällen zu verwenden (s. Sublimation). Die ausgefällte technische Rohsalicylsäure wird auf Nutschen zunächst vom größten Teil der Mutterlauge, darauf in Zentrifugen davon vollkommen befreit, um dann direkt der Krystallisation zugeführt zu werden; soll sie aber sublimiert werden, so ist sie

vorher vollständig zu trocknen Das geschieht teils in Trockenkammern, beheizt durch Abdampf oder warme Luft, teils auf rotierenden Tellertrocknern Bei der Trocknung von Salicylsaure ist zu beachten, daß die trockene Ware sehr leicht stäubt und vor allem bereits bei tiefer Temperatur zu sublimieren beginnt, daher können die verschiedenen, für andere Chemikalien geeigneten Trockentrommeln oder -Turme fur Salicylsaure nicht verwendet werden.

Reinigung der Salicylsaure. Die durch Ausfällen mit Säuren aus der gereinigten Schmelzlosung erhaltene Salicylsäure ist nur technisch rein und kann für verschiedene Zwecke (Farbstoffe) direkt verwendet werden. Soll sie dagegen für medizinische Zwecke brauchbar, also chemisch rein sein, so muß sie zuvor noch einer grundlichen Reinigung unterzogen werden Dies kann erfolgen durch Destillation mit Wasserdampf, Krystallisation und Sublimation.

Abb 105 Schema einer Salicylsaure-Destillation
U Uberhitzer, *W* Wasserabscheider; *T* Mischtopf und Temperaturmesser; *S* Destillierkessel, *K* Kuhler

Die von A. REUTERT (*B.* 2, 537 [1875]) vorgeschlagene Destillation der Salicylsäure mit Wasserdampf ist von verschiedenen Firmen, allerdings in verbesserter Form, lange Jahre hindurch benutzt worden (s. Abb 105).

In einem mit direktem Feuer oder Olbad beheizten Kessel *S* wird die Salicylsaure geschmolzen, dann der im Uberhitzer *U* gewonnene Dampf durch die Schmelze geleitet und durch den Kuhler *K* kondensiert Die mit dem Dampf uberdestillierte Salicylsaure wird in Form eines blendend weißen Breies am Ende des Kuhlers aufgefangen Nach dem Erkalten wird er abgenutscht und getrocknet Die Salicylsaure wird hierbei in feinen Nadelchen erhalten, deren Große durch hohere oder niedere Temperatur des Wasserdampfes beeinflußt werden kann Selbstverstandlich muß der Deckel des Kessels *S* und der Kühler *K* aus nichtfarbendem Metall, aus Zinn, Silber, ev Steinzeug oder Porzellan, bestehen Da Uberhitzungen leicht ein Anbrennen der Masse und dadurch Phenolabspaltung und Bildung stark farbender Korper hervorrufen, so empfiehlt es sich, fur diese Destillation die Destillier- und Sublimierblasen nach System FREDERKING zu benutzen, s Sublimation der Benzoesaure, Abb 102, S 229

Die Krystallisation der mit Zinnsalz vorgereinigten Salicylsaure aus Wasser wurde bis vor etwa 10 Jahren in großem Umfange zur Gewinnung der fur medizinische Zwecke dienenden Säure benutzt Da 100 Tl Wasser von 15° 0,225 Tl Salicylsaure und bei 100° 7,925 Tl losen, so erfordert diese Reinigungsmethode große holzerne Lose- bzw Krystallisationsbottiche. Je nachdem man die Säure aus der heißen, wasserigen Losung schnell oder langsam auskrystallisieren laßt, erhält man kleinere oder großere, schwachere oder starkere Krystalle, welche im Handel als Acidum salicylicum praecipitatum und crystallisatum bezeichnet werden Acidum salicylicum recrystallisatum ist doppelt krystallisierte Saure aus wasseriger und alkoholischer Losung

Die bei der Krystallisation und beim Ausfallen der gereinigten Schmelzlosung mit Salzsaure abfallenden großen Mengen von Mutterlauge werden eingedampft und auf technische Salicylsäure verarbeitet Das Krystallisationsverfahren durfte heute wohl kaum mehr angewendet werden, sondern die meiste medizinische Salicylsäure wird durch Sublimation der rohen Säure hergestellt

Die Sublimation der Salicylsäure ist der schwierigste Teil der ganzen Fabrikation, u zw deswegen, weil sich die Salicylsäure relativ leicht unter Bildung

von Phenol zersetzt, das die sublimierte Säure nicht nur gelblich färbt, sondern sie auch durch den Geruch verdirbt. Diese Zersetzung kann nur vermieden werden, wenn man sowohl die Temperatur der Sublimierblase als auch besonders des Gases oder Luftstromes, der das Sublimat wegführt, genau innehält.

Für kleinere Sublimieranlagen werden Sublimierblasen benutzt von flacher, niedriger Bauart, die im Boden, im Deckel, in den Wandungen und im Sublimierstutzen eingegossene Heizschlangen (FREDERKING) besitzen, in denen überhitztes Wasser zirkuliert. Die Blasen haben etwa 2–3 *m* Durchmesser, und zur raschen Fortführung des Sublimates wird ein starker Strom vorgewärmter trockener Luft durch den Apparat geleitet (vgl. auch Benzoesäure, Abb. 102).

Gute Resultate werden auch in dem in Abb. 106 schematisch dargestellten Sublimationsapparat erzielt. Der doppelwandige Sublimierkessel *S* wird durch Gas bei *G* geheizt. Der Ventilator *V* saugt Luft durch das Filter *F* und drückt sie durch Löcher in den Innenkessel. Die Salicylsaure ist auf dem Sieb *D* in 2–3 *cm* hoher Schicht ausgebreitet, und die heiße Luft durchströmt diese Schicht in der Richtung der Pfeile. In den Sublimationskammern *K*, die mit versetzten Prallwänden ausgestattet sind, setzt sich die Salicylsäure ab; die Luft wird durch das Filter *E* gedrückt und gelangt wieder in den Sublimierkessel. Bei *A* kann Luft, Kohlensaure oder Wasserdampf eingeleitet werden. Der Sublimierkessel, der das Thermometer *C* trägt, wird durch die Einfülltür *T* von Hand gefüllt, während des Füllens wird die Luftzufuhr abgestellt und die Temperatur beim Ein- und Ausgang des Kessels festgestellt Die Sublimationstemperatur, die genau eingehalten werden muß, beträgt ungefähr 156–161°. Sie hangt von der Gasgeschwindigkeit ab.

Abb 106 Schema einer Salicylsäure-Sublimation.

Da bei der Sublimation von Salicylsäure ofters Explosionen auftreten, die wohl als Staubexplosionen aufzufassen sind und durch die Reibung der Krystalle beim Niederfallen (Reibungselektrizitat) ausgelost werden, gibt man der zirkulierenden Luft zweckmäßig 6–8% Kohlensaure, die bei *A* eingeleitet wird, zu. Auch ein geringer Zusatz von überhitztem Wasserdampf hat sich bewährt. Arbeitet man, wie es bei kleinen Anlagen ofters der Fall ist, ohne Zirkulation, so fällt natürlich die Rückleitung ab *E* weg, und man befestigt bei *E* einen Filtersack, der den ganz feinen Staub zurückhält, aber die Luft und Wasserdampf durchstreichen läßt.

Bedeutend schwieriger ist die Durchführung der Sublimation in größerem Maßstabe. Man benutzt hierfür an Stelle der Sublimationskessel Vorrichtungen, die den Backofen ähnlich sind. In diesen Öfen, die 2–3 *m* breit, 3 *m* tief und 3–4 *m* hoch sind, sind etwa 10–12 Etagen vorhanden Die Salicylsäure wird auf Blechen ausgebreitet, die in den Ofen eingeschoben werden Zur Beheizung dient heiße Luft, entweder direkt oder in Heizröhren An Stelle des Backofens, der viel Handarbeit erfordert, kann auch ein Sublimationsschacht verwendet werden, in den ein Wagen eingefahren wird, der gegenseitig versetzte Bleche enthalt, auf welche durch eine geeignete Aufgabevorrichtung die rohe Salicylsäure gebracht wird. Auch sind, besonders in Amerika, Apparate mit automatischen Aufgabevorrichtungen fur die rohe Salicylsäure im Gebrauch. Die zur Sublimation kommende rohe Salicyl-

säure soll vollständig trocken und frei von Natriumchlorid sein. Aus diesem Grunde fällt man die Säure aus der rohen Salicylatlauge mit Schwefelsaure aus

Die Sublimation erfolgt relativ rasch, und man kann durch Regulierung des Gasstromes und der Temperatur, der Konzentration des Gasstromes, die Darstellung feiner oder großer weißer Krystallnadeln erzielen, die zwar nicht reiner als die krystallisierte Salicylsäure, aber von weißerer Farbe sind.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, den Salicylsaureprozeß zu vervollkommnen. Man gelangt zur Salicylsaure, ausgehend vom freiem Phenol, wenn man dieses mit Pottasche und Kohlendioxyd im Autoklaven auf 130–160° erhitzt Um das Zusammenbacken der Masse zu verhindern, muß man einen Uberschuß von Kaliumcarbonat anwenden (MARASSE, *D R. P* 73279, 78708), kann es aber zum Teil durch Kieselgur ersetzen (*Agfa, D. R P* 76441) Das Verfahren hat den Vorzug, daß es die Herstellung von Phenolnatrium vermeidet, ist aber – wegen mangelnder Rentabilitat – nie ausgefuhrt worden Wertvoll ist dagegen ein *Schering* patentiertes Verfahren (*D. R. P* 133 500), welches dann besteht, daß man das Gemisch von Phenolalkali und Alkalisulfit, das beim Verschmelzen von benzolsulfosaurem Alkali mit Atzalkalien resultiert, direkt oder nach Abscheidung eines Teils des Alkalisulfits mit Kohlendioxyd behandelt Trennt man das Sulfit nicht ab, so gelangt man allerdings zu einer sehr unreinen Salicylsaure, die nur zur Weiterverarbeitung geeignet ist Dagegen ware das Verfahren sehr vorteilhaft, wenn man das gesamte Alkalisulfit der Rohschmelze entziehen konnte

Von alteren – wertlosen – Verfahren seien der Vollstandigkeit halber diejenigen erwahnt, welche vom Diphenylcarbonat, $(C_6H_5O)_2CO$, ausgehen Dieses liefert bei der Einwirkung von Phenolnatrium salicylsaures Natrium (*D. R. P.* 24151, 27609, 28985) Ferner erhalt man aus Phosgen und Natriumphenolat bei Gegenwart von Atznatron Salicylsaure (*D. R. P* 30172) Erwärmt man Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge bei Anwesenheit von Kupfer oder Kupferverbindungen, so gelangt man zu Phenolcarbonsauren (*D R P* 258 887).

Prinzipiell verschieden von diesen Darstellungsmethoden, die alle vom Phenol ausgehen, sind diejenigen, welche o-Kresol als Ausgangsmaterial nehmen und es durch Oxydation in Salicylsaure uberfuhren (P FRIEDLANDER und O LOW-BEER, *D. R. P* 170 230, CHR. RUDOLPH, *Ztschr. angew Chem* **19**, 384 [1906]) Man schmilzt das Kresol mit Atznatron zusammen und tragt fein gepulvertes Kupferoxyd, Mangan- oder Bleisuperoxyd ein. Auch Kaliumchlorat oder Natriumchromat konnen die Oxydation bewirken (cf. auch C. GRAEBE und H. KRAFT, *B.* **39**, 794 [1906]) sowie Luft bei Gegenwart eines Katalysators (THE BARRETT CO, *A P.* 1 380 277) Dieses Verfahren ist noch nicht so rentabel wie das altere und hat sich deshalb nicht einfuhren konnen

Eigenschaften Salicylsäure krystallisiert aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in monoklinen Säulen. *Schmelzp.* 156,8°. D^4 1,4835. Die Loslichkeit in Wasser wurde schon oben erwähnt (S. 240). 100 Tl Benzol lösen bei 18,2° 0,579 Tl. Die Säure löst sich ferner in 2,5 Tl Alkohol von 90%, in 80 Tl. Chloroform, in 2 Tl Ather, in 60 Tl. Glycerin. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimierbar. Rasch und vollig unzersetzt sublimiert sie bei 75–76° im Vakuum des Kathodenlichts. Bei raschem Erhitzen zerfällt sie zum Teil in Phenol und Kohlendioxyd Längere Zeit höherer Temperatur ausgesetzt, geht sie in Salol uber, aus dem weiterhin Xanthon entsteht Mit Eisenchlorid gibt Salicylsaure eine violette Färbung, die aber bei Gegenwart freier Mineralsäuren ausbleibt Bromwasser liefert Tribromphenol, Salpetersaure Nitrosalicylsäuren und Pikrinsäure, Salzsaure und Kaliumchlorat Chloranil. Charakteristisch für Salicylsäure ist der Geruch nach Wintergrunol, der beim Erwärmen mit Methylalkohol und *konz* Schwefelsäure auftritt.

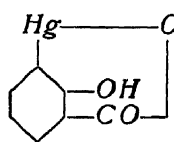
Der Geschmack der Säure ist süßlich-sauer zusammenziehend Sie verhindert die Faulnis und wirkt geformten Fermenten gegenuber garungswidrig (H KOLBE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **10**, 197 [1874], **11**, 9 [1874]), in Substanz und *konz.* Losung atzend, innerlich antipyretisch bei verschiedenen fieberhaften Erkrankungen und spezifisch gegen Gelenkrheumatismus Große Gaben können Intoxikationserscheinungen (Ubelkeit, Albuminurie, Kollaps) auslosen. In den Harn geht Salicylsaure zum Teil als solche, zum Teil als Atherschwefelsäure, Glykuronsäure oder als Salicylursaure über

An die therapeutisch zu verwendende Saure werden hohe Reinheitsanforderungen gestellt Die Krystalle mussen farblos sein, sich in 10 Tl Ather zu einer farblosen und blanken Flussigkeit losen, bei 156–157° schmelzen, ohne Ruckstand verbrennen Namentlich muß die Salicylsaure frei von Kresotinsaure sein, die leicht bei Verwendung von synthetischem Phenol (aus Toluol) entsteht Quantitativ kann man die Saure acidimetrisch als Tribromphenolbrom $C_6H_2OBr_4$ (W AUTENRIETH und F BEUTTEL, *A* **248**, 112 [1910]), jodometrisch (J MESSINGER, *Journ prakt Chem* [2] **61**, 237 [1900]) und colorimetrisch bestimmen

Verwendung. Salicylsäure dient in der Heilkunde äußerlich als Antisepticum und Desinfiziens, als Streupulver für Wunden und Hautausschläge. Sie ist ein Be-

standteil von Zahnpulvern und -wässern Innerlich vermeidet man meist ihre Anwendung und ersetzt sie durch Salze, z. B das Natriumsalz (gegen Gelenkrheumatismus), und Derivate. Als Konservierungsmittel findet sie in der Fabrikation von Leim, Eiweiß und Nahrungsmitteln ausgedehnte Verwendung. Zum Wein setzt man pro Hektoliter 2–4 *g*, zum Bier 2–6 *g*, zu eingemachten Früchten 0,5 g pro 1 *kg* zu, jedoch ist der Zusatz zu Wein und Bier in Deutschland und zahlreichen anderen Ländern untersagt. Samen werden durch Behandeln mit einer Lösung von Salicylsäure von 1‰ konserviert und behalten lange Zeit ihre Keimfähigkeit (*Chem.-Ztg.* **52**, 274 [1928]). Salicylsaure bildet das Ausgangsmaterial für zahlreiche Heilmittel. Außer dem Natrium-, Wismut- und Quecksilbersalz seien Salipyrin, Acetylsalicylsäure (Bd. **I**, 163), Salol, Betol (Salicylsäure-β-naphthylester *Heyden*), Salophen und Diuretin genannt. Der Methylester ist ein Riechstoff. Sehr große Mengen der Saure dienen aber zur Herstellung von Azofarbstoffen, von denen Alizaringelb, Anthracengelb, Anthracenrot, Anthracensäurebraun, Azoalizarinbordeaux, Baumwollgelb, Benzaminbraun, Benzobraun, Benzoechtrot, Benzoolive, Benzoorange, Carbazolgelb, Chrysamin, Chromechtgelb, Diaminechtrot Diaminbraun, Diamingelb, Diamingrün, Kongobraun erwähnt werden sollen. Sehr große Mengen werden auch zur Herstellung von 5-Aminosalicylsäure ($1 = CO_2H$; $2 = OH$, $5 = NH_2$) verbraucht.

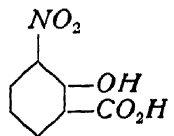
Salze. Das Natriumsalz, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2Na$, bildet kleine, schuppige Krystalle von widerlich süßem Geschmack, löslich in 1 Tl Wasser und 5 Tl. Alkohol. Das Lithiumsalz, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2Li + {}^1/_2H_2O$, ist gleichfalls sehr leicht löslich. Das Wismutsalz, $C_6H_4(OH)\ CO_2\ BiO$, ist ein weißes, lockeres, fast geschmackloses Pulver (Darmadstringens) Quecksilbersalicylat, früher fälschlich als basisches Salz aufgefaßt, jetzt richtig als Mercurisalicylsäureanhydrid erkannt, ist ein weißes, unlosliches Pulver, das durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Säure entsteht. Antisyphiliticum

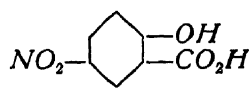
[Formel: Hg—O, OH, —CO—]

Salicylsauremethylester und Salicylsäureisoamylester s. Riechstoffe. Der Methylester findet auch geringe therapeutische Verwendung

Salicylsaurephenylester, Phenylsalicylat, Salol, $C_6H_4<^{OH}_{CO_2\ C_6H_5}$, bildet ein geschmackloses, weißes Pulver oder rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom *Schmelzp.* 42–43°; Kp_{12} 172–173° Zur Darstellung laßt man auf ein Gemisch von 64 Tl. Salicylsäure und 48 Tl Phenol 28 Tl. Phosphoroxychlorid bei 120–125° einwirken (M Nencki und *Heyden, D R.P* 38973, 43713, R Seifert, *Journ prakt, Chem* [2] **31**, 472 [1885]; cf *D.R P* 39184, 62276, 73452, 85565) F. Chemnitius, *Pharmaz Zentralhalle* **68**, 795 [1927]. Man wascht mit Wasser aus und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um Salol gibt violette Farbreaktion mit Eisenchlorid Durch Natronlauge wird es leicht verseift Bei langerem Kochen von Salol entsteht Xanthon Anwendung innerlich als Antiparasiticum, Antipyreticum, gegen rheumatische Erkrankungen

Acetylsalicylsäure (Aspirin) s. Bd **I**, 163

Nitro-salicylsauren. Bei der Nitrierung der Salicylsaure entstehen 3- und 5-Nitro-salicylsaure nebeneinander.

3-Nitro-salicylsaure bildet lange Nadeln, welche wasserfrei bei 144° schmelzen. 1 Tl Säure löst sich bei 15,5° in 770 Tl. Wasser, leicht loslich in Alkohol, Äther, Benzol Chloroform. Eisenchlorid gibt eine blutrote Färbung.

[Formel: NO_2, —OH, —CO_2H]

5-Nitro-salicylsäure bildet lange Nadeln oder derbe, flächenreiche Krystalle aus Eisessig. *Schmelzp* 230°. 1 Tl löst sich bei 15,5° in 1475 Tl Wasser, viel leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol Mit Eisenchlorid blutrote Farbung.

[Formel: NO_2—, —OH, —CO_2H]

Darstellung: H. HÜBNER, *A* **195**, 6 [1879], R. HIRSCH, *B* **33**, 3239 [1900] Man suspendiert 100 Tl. Salicylsäure in 300 Tl *konz.* Schwefelsäure, kühlt auf 0° ab und fügt allmählich ein Gemisch von 90 Tl Salpetersäure (44°) und 270 Tl *konz* Schwefelsäure hinzu Die Temperatur soll während der Operation 10° nicht übersteigen. Die suspendierte Säure geht in Lösung. Sobald das Nitrierungsgemisch keine Temperaturerhöhung mehr hervorruft, scheiden sich die gebildeten Nitrosalicylsäuren als dicker Brei ab Sie werden abgesaugt und zweimal mit je 2000 Tl. Wasser ausgekocht Ungelöst bleibt fast reine 5-Nitro-salicylsäure. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert beim Erkalten 3-Nitro-salicylsäure aus. Die Gesamtausbeute ist quantitativ

Die Nitrosalicylsäuren geben bei der Reduktion die entsprechenden Aminosalicylsäuren, von denen besonders die 5-Aminoverbindung wichtig ist. Die Reduktion wird mit Zinn und Salzsäure vorgenommen und das Zinn aus der Lösung mit Zink ausgefüllt. Meistens wird aber zur Gewinnung der 5-Amino-salicylsäure die Benzol-azo-salicylsäure reduziert. Auch durch Behandeln von m-Nitrobenzoesäure in *konz.* Schwefelsäure mit Zinkstaub bei 50—80° (*D. R. P.* 96853) ist die Säure erhältlich. Sie schmilzt bei 344° und dient zur Herstellung von Azofarbstoffen wie Diamantschwarz, Anthracensäure-braun und -schwarz (Bd I, 486).

Thiosalicylsäure (R. LIST und M. STEIN, *B.* **31**, 1668 [1898]) bildet schwefelgelbe Täfelchen oder Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol), die bei 158° erweichen, bei 163—164° schmelzen, sublimierbar und in heißem Wasser leicht löslich sind. Sie existiert auch in einer farblosen, bei 164—165° schmelzenden Form (O. HINSBERG, *B.* **43**, 651 [1910]) Mit Eisenchlorid entsteht eine vorübergehende Blaufärbung.

$C_6H_4(SH)(CO_2H)$

Zur Darstellung geht man am besten von der Anthranilsäure aus. Ihre Diazoverbindung liefert mit Natriumpolysulfid eine schwefelgelbe Verbindung, die bei der Reduktion in Thiosalicylsäure übergeht (*Kalle, D R. P.* 205 450, cf *M. L. B.*, *D. R. P.* 69073). Auch durch Reduktion der Benzoesulfinsäure kann man zu der Säure gelangen (L GATTERMANN, *B.* **32**, 1149 [1899]), jedoch wird dieses Verfahren nicht technisch angewendet. Thiosalicylsäure dient zur Herstellung von Thioindigo.

m-Oxybenzoesäure (H. OFFERMANN, *A.* **280**, 6 [1894]) krystallisiert in kleinen, warzenförmig vereinigten Nadeln oder Blättchen, *Schmelzp.* 188°, D^4 1,473. 100 Tl Wasser lösen bei 18,8° 0,843 Tl, 100 Tl Benzol bei 25° 0,0101 Tl. Die Verbindung ist in heißem Wasser leicht löslich; sie destilliert unzersetzt, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und hat keine antiseptischen Eigenschaften.

$C_6H_4(OH)(CO_2H)$

Man verrührt 500 Tl m-sulfobenzoesaures Natrium mit 200 *Vol.-Tl konz* Natronlauge auf dem Dampfbad und mischt 100 Tl. Natronpulver hinzu. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird gepulvert und in 500 Tl eben zum Schmelzen erhitztes Kali-Natron eingetragen Unter stetem Rühren erhält man die Temperatur 2h auf 210—220° Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst und die m-Oxybenzoesäure mit *konz* Salzsäure ausgefällt Man krystallisiert sie aus Wasser um Waschwasser und Laugen werden ausgeäthert Gesamtausbeute 93% d Th

Der Methylester der 4-Amino-3-oxy-benzoesäure (*D. R. P.* 97335) findet als lokales Anaestheticum Orthoform Verwendung.

p-Oxybenzoesäure. Monokline Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 213—214° unter Zerfall in Phenol und Kohlensäure schmelzen D^{22} 1,404 100 Tl Wasser lösen bei 20,9° 0,492 Tl, 100 Tl. Benzol bei 11° 0,00197 Tl, sehr wenig löslich in Chloroform (Unterschied von Salicylsäure!). Die Verbindung gibt mit Eisenchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, aber keine Farbreaktion

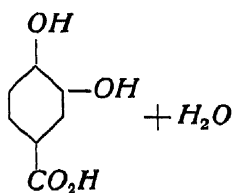
$HO-C_6H_4-CO_2H + H_2O$

Zur Darstellung erhitzt man trockenes Kaliumsalicylat oder das basische Kaliumsalz im Autoklaven auf mindestens 180° oder behandelt einfacher Phenolkalium bei dieser Temperatur mit Kohlensäure (R. SEIFERT, *A. P.* 407 906, *F P* 194 813).

Die Verbindung findet jetzt keine nennenswerte technische Anwendung, diente aber früher zur Herstellung von Guajacol. Ihr Methylester (Solbrol) wird als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte von der *I. G.*, als Nipagin (PENNER, Berlin-Schöneberg) empfohlen. Der Methylester der 3-Amino-4-oxy-benzoesäure (*D. R. P.* 97333/4) ist Orthoform neu.

Polyoxybenzoesäuren. Von diesen haben α- und β-Resorcylsäure eine geringe, Gallussäure eine größere technische Bedeutung.

Protocatechusäure krystallisiert in flachen Nadeln und Blättern, die bei 105° das Krystallwasser abgeben. *Schmelzp.* 194—195°; D^4 1,5415. Sie löst sich bei 14° in 53—55 Tl., bei 75—80° in 3,5—3,7 Tl. Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Äther, fast gar nicht in kochendem Benzol. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaugrüne Färbung und mit Bleiacetat einen weißen, flockigen Niederschlag. Protocatechusäure reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Brenzcatechin

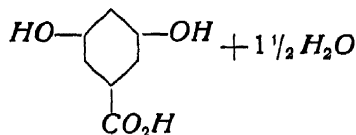
OH, OH, CO_2H $+ H_2O$

Die Saure kommt frei in den Früchten von Illicium religiosum vor. Sie ist vielfach durch Kalischmelze aus vegetabilischen Produkten, wie Catechin, Maclurin und Harzen (Guajac- und Benzoeharz, Drachenblut, Asa foetida, Myrrhe u. s. w), erhalten worden Zur Darstellung verschmolz man fruher ostindisches Kino mit Atznatron (J. STENHOUSE, *A.* **177**, 188 [1875]) oder behandelte eine wasserige Chinasaure mit Brom (R. FITTIG und TH MACALPINE, *A* **168**, 111 [1873]). Jetzt geht man von p-Oxybenzoesaure aus, führt sie in m-Brom-(Chlor-)p-oxybenzoesaure über und erhitzt diese mit Ätznatronlauge unter Druck, um das Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen (H. HÄHLE, *D. R. P.* 60637; *Heyden, D R. P.* 69116)

Das gleiche Verfahren fuhrt auch von der m-Oxybenzoesäure aus zu demselben Ziel (*Merck, D. R P.* 71260, 74493)

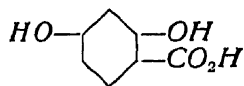
Aus Piperonal erhält man Protocatechusäure, wenn man es mit 6 At Gew. Chlor behandelt und das Reaktionsprodukt $CCl_2 <^O_O> C_6H_3 \cdot COCl$ mit Wasser zersetzt (L SCHMIDT, *D. R. P.* 278 778).

Protocatechusäure diente zur Herstellung von Brenzcatechin.

α-Resorcylsäure, 3,5-Dioxybenzoesäure, bildet Prismen oder Nadeln vom *Schmelzp.* 232—233° (227°), ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem sowie in Alkohol und Äther. Sie gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Erhitzt man die Saure mit 4 Tl. *konz.* Schwefelsäure auf 140°, so entsteht eine tiefrote Lösung von Anthrachryson, das durch Wasser in gelben Flocken ausgefällt wird (charakteristische Reaktion).

HO, OH, CO_2H $+ 1\frac{1}{2} H_2O$

Die Verbindung entsteht durch Verschmelzen von 3,5-disulfobenzoesaurem Kalium mit überschüssigem Ätzkali. Die Ausbeute ist fast theoretisch (L. BARTH und K. SENHOFER, *A.* **159**, 222 [1871]). Sie dient zur Darstellung von Oxazinen und Azofarbstoffen, von Anthrachryson und seinen Derivaten

β-Resorcylsäure, 2,4-Dioxybenzoesäure, bildet Prismen oder Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 213° unter Zerfall in Resorcin und Kohlendioxyd. Sie löst sich in 381 Tl Wasser bei 17°, leicht in warmem Wasser sowie in Alkohol und Äther.

HO, OH, CO_2H

Die Verbindung wird durch Erhitzen von Resorcin (1 Tl) mit $KHCO_3$ (5 Tl.) und Wasser (10 Tl.) dargestellt (A. BISTRYCKI, V KOSTANECKI, *B.* **18**, 1985 [1885]).

Gallussaure s d

Statistik.

a) Deutschland[1].

	Pos Salicylsaure, Salicylsauresalze, a n g				Pos Benzoesaure, benzoesaures Natrium			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 RM	*dz*	1000 RM	*dz*	1000 RM	*dz*	1000 RM.
1925[2]	—	—	615	213	19	6	1253	356
1926	60	16	3565	1129	645	207	3611	1018
1927	64	23	3450	929	521	157	4372	1244

[1] Bearbeitet von Dr. SCHAUB. — [2] Oktober bis Dezember

b) England

Pos. Acid salicylic, including Salicylates, not elsewhere specified

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1000 lbs	1000 $	1000 lbs.	1000 $
1922	84,2	6,0	72,9	7,9
1923	117,3	8,9	171,4	22,9
1924	86,8	8,5	184,6	23,3
1925	77,9	6,7	307,3	28,9
1926	53,4	4,4	359,3	30,5
1927	—	—	—	—

c) Japan

Pos. Salicylic acid

	Einfuhr	
	Picul [1]	1000 Yen
1922	3 884	310
1923	4 793	449
1924	3 886	349
1925	2 622	229
1926	3 569	311
1927	1 954	164

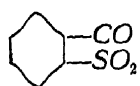
d) Frankreich

	Pos. Acide salicylique, acides o- et m-créosotiques				Pos. Acide benzoique			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 Fr.	t	1000 Fr	t	1000 Fr.	t	1000 Fr
1922	—	—	31	175	—	—	—	—
1923	2,0	26	32	198	0,4	8	0,2	2
1924	10,4	125	16	150	1,5	26	2,5	29
1925	2,5	31	10	103	0,7	12	0,4	5
1926	3,6	88	8	113	0,2	4	0,1	2
1927	12,2	209	75	1065	0,2	5	—	—

e) Italien.

	Pos Acido salicilico				Pos Acido benzoico			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 L	t	1000 L	t	1000 L.	t	1000 L
1922	14	49,9	0,2	15,2	2,9	38,3	0,3	3,2
1923	1	24,1	1,0	22,0	1,0	13,4	0,3	5,2
	79[2]							
1924	59	1002,3	—	—	13,3	288,5	0,1	2,4
	19[2]				0,8[2]			
1925	40	638,1	—	—	15,8	264,8	0,1	2,5
	15[2]							
1926	46	757,8	—	—	4,0	61,6	0,2	0,8
1927	54	643,7	—	—	6,1	78,5	—	—

Die Einfuhr von Salicylsaure und ihren Salzen nach den Vereinigten Staaten von Amerika hatte im Jahre 1924 nur einen Wert von 379 $, 1925 1620 $ und 1926 von 2039 $. Der Wert der eingeführten Benzoesaure war etwa 200—300 $ [illegible] *A. Hempel* und *G Cohn*

Benzoesäuresulfinid, Saccharin (SACCHARINFABRIK A. G VORM FAHLBERG, LIST & Co., Salbke-Westerhüsen), Crystallose[3], Zuckerin[3] (*Heyden*), Süßstoff-Höchst[3] (*M. L B*), Sykose[3] (*Bayer*), wurde 1879 von C. FAHLBERG und I. REMSEN im Verlauf einer Untersuchung über die Oxydation des o-Toluolsulfamids (*B* 12, 469 [1879]) entdeckt, die C. FAHLBERG auf Veranlassung von I. REMSEN ausführte (*B* 20, 2274, 2929 [1887]). FAHLBERG erkannte sofort den technischen Wert des neuen Süßstoffes, ließ sich das Verfahren patentieren, ohne mit I REMSEN die Sache zu besprechen, und gründete 1884 mit seinem Onkel LIST aus Leipzig eine kleine Versuchsfabrik in New York.

$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$

Auf der Erfindungsausstellung in London vom Jahre 1885 tritt FAHLBERGS Süßstoff das erstemal, als Saccharin bezeichnet, vor die Offentlichkeit, u zw als ein ungemein suß schmeckendes weißes Pulver, welches den Zucker ersetzen soll.

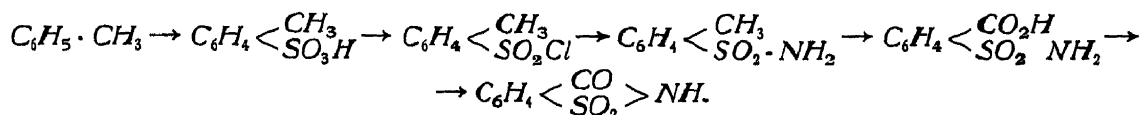
1886 errichtete FAHLBERG eine Fabrik in Salbke-Westerhüsen a d Elbe in der Nähe von Magdeburg, die spater den Namen SACCHARINFABRIK A.G. VORM. FAHLBERG, LIST & Co erhielt In ihr wird heute noch Saccharin fabriziert. Im Jahre 1886 wurden die ersten Patente veröffentlicht, es sind dies die *D R P.* 35211 und 35717 von Dr FAHLBERG in New York und den Erben des Kaufmanns A. LIST in Leipzig, übertragen auf FAHLBERG, LIST & CO. in Salbke-Westerhusen

Im *D. R. P.* 35211 ist das Verfahren beschrieben, nach welchem FAHLBERG im großen ganzen 15 Jahre lang gearbeitet hat. Das Verfahren geht vom Toluol aus, das mit gewöhnlicher *konz.* Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden

[1] Picul = 60,1 *kg.* — [2] Reparationslieferungen
[3] Name veraltet.

Temperatur sulfuriert wird, wobei viel o- und wenig p-Toluolsulfosäure entsteht Das Gemisch der Sulfosäuren wird über die Calciumsalze in die Natriumsalze und letztere durch Behandeln mit Phosphortrichlorid im Chlorstrom in ein Gemisch der Toluolsulfochloride verwandelt. Nach dem Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorides scheidet sich beim Abkühlen der größte Teil des p-Toluolsulfochlorides krystallinisch aus und wird vom flussigen o-Derivat abgetrennt. Letzteres wird durch Behandeln mit trockenem Ammoniumcarbonat oder gasförmigem Ammoniak in Toluolsulfamid übergeführt und dieses dann mit Kaliumpermanganat in neutral gehaltener Mischung zu o-sulfaminbenzoesaurem Kalium oxydiert, das beim Ansäuern der filtrierten Lösung in Saccharin ubergeht Der Prozeß wird durch die folgende Formelreihe erläutert:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ SO_3H \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ SO_2Cl \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} CO_2H \\ SO_2\,NH_2 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > NH.$$

Das FAHLBERGsche Verfahren war sehr umständlich und nur so lange rentabel, als keine Konkurrenz vorhanden war und daher sehr hohe Preise, 150 M. für 1 *kg* Saccharin, gezahlt wurden. Das Unangenehmste bei diesem Verfahren sind die vielen Zwischen- und Nebenprodukte. Außerdem mußte zur Gewinnung der Sulfochloride mit Phosphortrichlorid und freiem Chlor bei Temperaturen über 100° gearbeitet werden, was mit großen Schwierigkeiten verknüpft war. *Heyden* stellte seit 1891 die Toluolsulfochloride direkt aus Toluol mit Chlorsulfonsäure her:

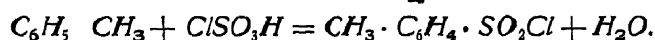
$$C_6H_5\ CH_3 + ClSO_3H = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + H_2O.$$

Das bei dieser Reaktion entstehende Wasser reagiert mit einem 2. *Mol.* Chlorsulfonsäure unter Bildung von HCl und H_2SO_4. Das neue Verfahren stellte den größten Fortschritt in der Fabrikation des Saccharins dar Man gewinnt die Chloride in einer Operation, während beim FAHLBERGschen Prozeß 4 Zwischenoperationen erforderlich waren, in denen stets die lästige p-Verbindung mitgeschleppt werden mußte Das neue Verfahren wurde 1907 auch in Salbke-Westerhüsen aufgenommen und wird jetzt in allen Saccharinfabriken befolgt.

Abb 107. Kessel fur die Herstellung von Chlorsulfonsaure

Die Saccharinfabrikation umfaßt folgende Prozesse: 1. Darstellung der Chlorsulfonsäure; 2. Darstellung der Toluolsulfochloride und ihre teilweise Trennung; 3 Darstellung von rohem und reinem o-Toluolsulfonamid, 4. die Oxydation zu Saccharin Schließlich sei unter 5. kurz die Verwertung der Nebenprodukte behandelt

1. Herstellung von Chlorsulfonsäure. Als Ausgangsprodukt für die Chlorsulfonsäurefabrikation stand anfangs nur das Schwefeltrioxyd der Freiberger Hütte bei Freiberg in Sachsen, später auch das der *BASF* zur Verfügung, u zw. in Weißblechbuchsen von 50 *kg* Inhalt. Zur Behandlung mit Salzsauregas wurden 300 *kg* des in Stücke geschlagenen SO_3 in gußeiserne Kessel (Abb. 107) eingefüllt, worauf trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Beide Komponenten vereinigen sich unter starker Wärmeabgabe, so daß in kurzer Zeit das gesamte SO_3 geschmolzen ist und das Zuleitungsrohr des Chlorwasserstoffs in die Flüssigkeit eingetaucht werden kann. Man stellt eine Anzahl solcher Absorptionskessel hintereinander auf und läßt das Salzsauregas hindurchstromen Nach vollendeter Salzsäureabsorption, erkennbar an der eingetretenen Abkuhlung der Apparate, wird die Chlorsulfonsäure mittels Druckluft in Vorratsbehalter befordert. Dabei bleibt stets ein Teil davon in den Absorptionskesseln zurück; das war von Vorteil, weil bei neuer Beschickung mit SO_3 sich dieses in dem Rückstande von Chlorsulfonsäure schnell auflöst, vor allem sobald beim Einleiten von Salzsäuregas Erwarmung eintritt.

Für die jetzt so zahlreichen und rationell arbeitenden Schwefelsäureanhydridfabriken ist es am vorteilhaftesten, wenn sie die Chlorsulfonsäurefabrikation selbst in die Hand nehmen, u. zw. ist es am rentabelsten, als Reaktionsraum nicht Kessel,

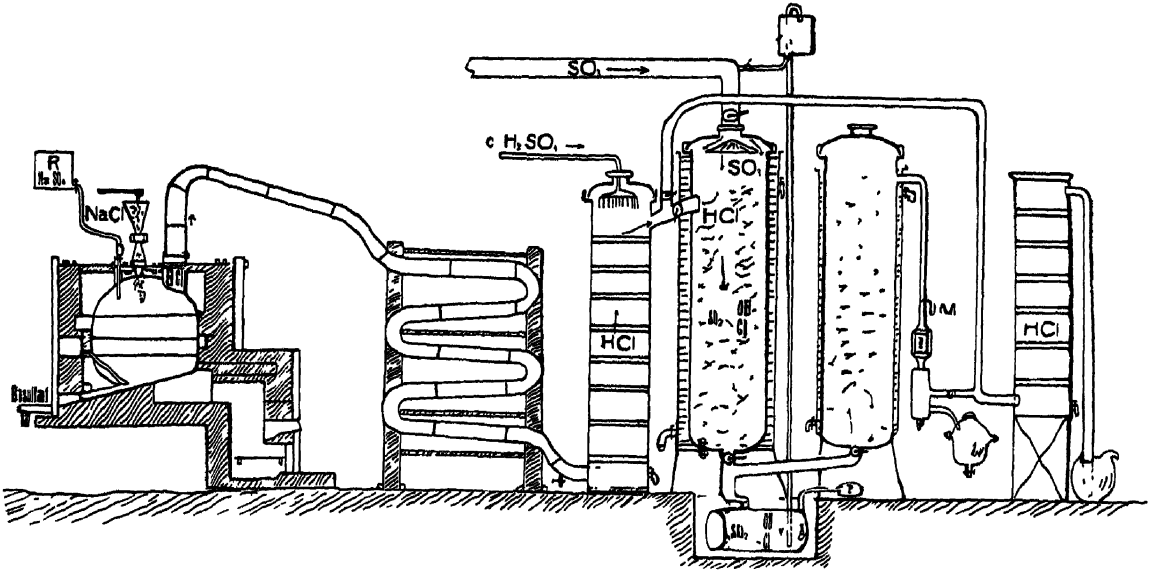



Abb. 108. Reaktionsturm zur Fabrikation von Chlorsulfonsäure.

sondern gußeiserne, mit Wasserkühlmantel versehene **Reaktionstürme** (Abb. 108) zu verwenden, in welchen die SO_3-Gase oben und die HCl-Gase seitwärts eingeführt werden, während die gebildete Chlorsulfonsäure nach unten in Montejus fließt.

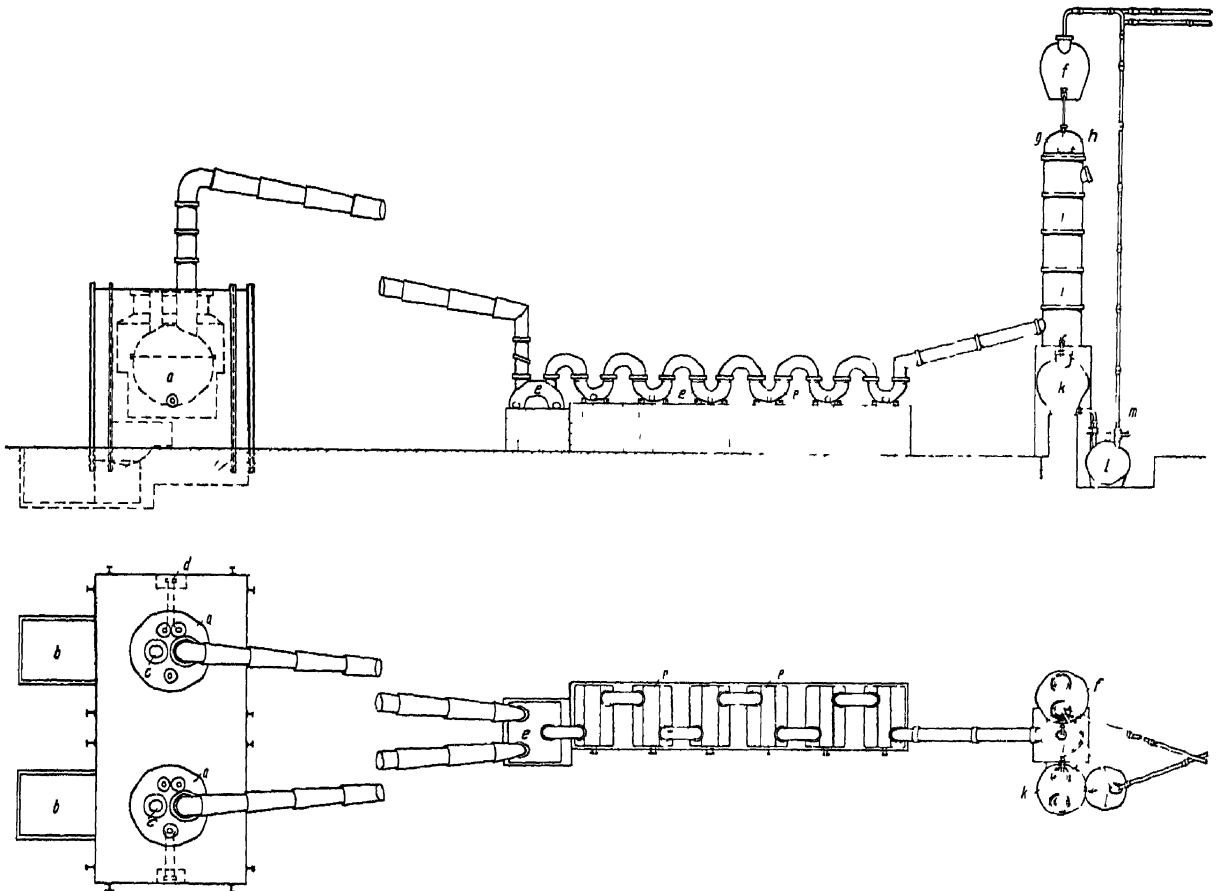



Abb. 109. Anlage zur Erzeugung und Trocknung von 500 *kg* Salzsäuregas
a Retorte; *b* Feuerung; *c* Mannlochstutzen; *d* Ablaufstutzen, *e* Cellariusgefäße; *f* oberes Reservoir, *g* Haube; *h* Verteiler; *i* Trockenturm LUNGE-ROHRMANN, *k* unteres Reservoir; *l* Druckbirne; *m* Drucklufteintritt.

Erwähnt sei noch, daß einige Fabriken zur Darstellung der Chlorsulfonsäure Salzsäuregas bis zur Sättigung des SO_3 in Oleum einleiteten und aus der Mischung die Chlorsulfonsäure durch Destillation isolierten; dieses Verfahren ist nicht vorteilhaft und erfordert viel Heizmittel.

Daß das zur Chlorsulfonsäure-Darstellung zu verwendende Salzsäuregas absolut trocken sein muß, ist selbstverständlich. Am billigsten erhält man es aus Kochsalz und Schwefelsäure auf bekannte Weise, worauf das Gas zur Trocknung mit *konz.* Schwefelsäure berieselte Steinzeugtürme passiert. In gußeisernen säurebeständigen Retorten wird Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, wobei Salzsäuregas entweicht und Bisulfat als Rückstand hinterbleibt. Abb. 109 veranschaulicht eine solche Anlage zum Entwickeln und Trocknen von Salzsäuregas. In neuester Zeit verwendet man kleinere Retorten, Abb. 110, bei welchen das Salz und die Schwefelsäure kontinuierlich in kleinen Portionen eingetragen und das Bisulfat kontinuierlich abgeführt wird.

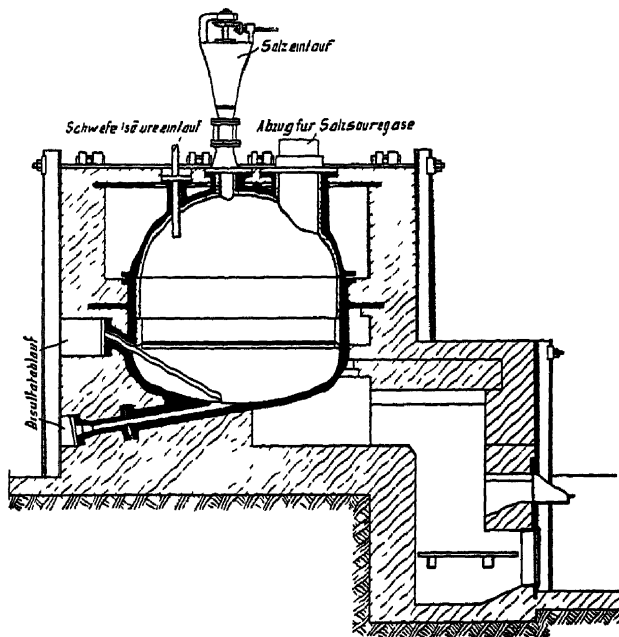



Abb. 110. Retorte zur Herstellung von Salzsäure

Bei dem Arbeiten mit SO_3, *HCl* und Chlorsulfonsäure in großen Chargen müssen die Apparate sehr sorgfältig konstruiert und gut verschlossen sein, der Fabrikationsraum muß gute Ventilation aufweisen; Verbandmaterial und Brandöl müssen zur Hand sein, damit bei vorkommenden Verletzungen durch die stark ätzende Chlorsulfonsäure sofort Linderung geschaffen werden kann

2. Herstellung von Toluolsulfochlorid. Zur Herstellung der Toluolsulfochloride braucht man, wie schon erwähnt, mindestens 2 *Mol.* Chlorsulfonsäure auf 1 *Mol.* Toluol Damit die gebildete Schwefelsäure nicht sulfurierend auf Toluol einwirke, muß die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten werden; auch ist es vorteilhaft, Chlorsulfonsäure im Überschuß anzuwenden, um möglichst viel o- und weniger p-Verbindung zu erhalten und die Bildung freier Sulfosäuren und Sulfone ganz zu vermeiden. Man arbeitet nach dem *D. R. P.* 98030 von *Monnet*, dessen Verfahren schon lange vor Erteilung des Patentes (1898) auch von *Heyden* befolgt wurde. Das Verfahren schützte die Darstellung von Sulfochloriden des Toluols durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure in mindestens 4facher Gewichtsmenge auf Toluol bei niedriger Temperatur, zweckmäßig unterhalb $+5^0$

Abb 111. Chloridkessel. *m* Mannloch, *e* Stutzen für den Einlauf der Chlorsulfonsäure; *c* Stutzen für die entweichende Salzsäure, *t* Stutzen für das Thermometer; *d* Stutzen für das Manometer

In 600 *kg* auf -5^0 abgekühlte Chlorsulfonsäure läßt man unter Rühren im Laufe von 8 h 400 *kg* Toluol einfließen bei einer -5^0 nicht übersteigenden Temperatur und rührt dann noch 2h das Gemisch bei -10^0. Man gießt auf Eis und trennt die flüssig gebliebenen Sulfochloride durch Dekantieren ab Man trennt das krystallisierte p-Chlorid von dem flüssigen Chlorid durch Zentrifugieren, kühlt das Öl nochmals auf -3^0 bis -5^0 ab und schleudert wieder ab 100 *kg* Toluol geben 104–107 *kg* flüssige o-Verbindung und 71 *kg* festes p-Toluolsulfochlorid.

Um eine kräftigere Abkühlung während des Toluolzuflusses in die Chlorsulfonsäure zu erreichen, ist der Chlorid-

rührkessel mit einem Kühlmantel umgeben, in welchem Kühlflüssigkeit von -10 bis -15^0 zirkuliert (Abb. 111), oder man nimmt einen gußeisernen Chloridkessel, welcher nach FREDERKING-HEMPEL homogen eingegossene Kuhlschlangen enthält, durch welche von einer Kältemaschine flüssiges Kohlendioxyd unter Entspannung befördert wird, so daß ohne Benutzung eines Kälteübertragungsmittels sehr energische, direkte Kühlung erzielt wird. Die Sulfurierung des Toluols kann ebenfalls vorteilhaft in gußeisernen Kesseln, die mit Turbinenrührwerk und Kühlschlangen ausgestattet sind, ausgeführt werden. Die letzteren sind mit einer auf -5 bis -10^0 gekuhlten Kochsalzlösung gespeist; diese wird durch eine Ammoniakeismaschine erzeugt, die gleichzeitig das notige Eis zum Eingießen des Sulfurierungsgemisches liefert.

Auch zur Abkühlung des auf Eis gedruckten Kesselinhaltes wird am besten ein mit homogen eingegossenen Kühlschlangen versehener Kühlkessel aus Hartblei benutzt, so daß auch kräftige äußere Kühlung durch flüssige Kohlensaure moglich ist, wodurch bereits hier das allermeiste p-Chlorid ausfriert.

Die Salzsäuregasentwicklung in dem Chloridkessel findet entsprechend dem Zufluß des Toluols statt; damit hierbei kein Druck auftreten kann, muß die Toluolzugabe sehr langsam in kleinen Partien erfolgen; vor allem ist ein gutes Rühr- und Mischwerk nötig, damit das einfließende Toluol sofort in Reaktion treten kann Beim Aussetzen des Rührwerks muß die Toluolzufuhr automatisch abstellbar sein, sonst sammelt sich das Toluol, weil spezifisch sehr leicht, auf der Oberfläche des Chlorid-Chlorsulfosäure-Gemisches an und führt dann beim Wiederanstellen des Rührwerkes zur plötzlichen Entbindung großer Mengen von Salzsäuregas, wobei schon Explosionen des Chloridkessels und schwere Verletzungen der Arbeiter eingetreten sind

Der bei der Toluolsulfochloridbildung frei werdende Chlorwasserstoff ist absolut trocken; man leitet ihn in den Chlorsulfonsäure-Absorptionsturm, um ihn dort mit SO_3-Gasen wieder in Chlorsulfonsäure überzuführen.

Beim Eingießen des Chloridkesselinhaltes, welcher neben den Chloriden und der gebildeten Schwefelsaure die uberschüssige Chlorsulfonsaure enthält, in den mit Eisstucken halb gefüllten geschlossenen Kühlapparat wird die Chlorsulfonsaure in Schwefelsäure und Salzsaure zerlegt. Das freigewordene feuchte Salzsäuregas wird in dem Schwefelsäuretrockenturm vollständig getrocknet und wieder auf Chlorsulfonsäure verarbeitet oder in Kondensationsanlagen zu Salzsaure verdichtet, die zur Fällung des Saccharins, nach dem Oxydationsprozeß, verwendet wird.

Die Trennung des flüssigen o-Toluolsulfochlorids von der festen p-Verbindung kann auf Vakuumnutschen, besser in geschlossenen, mit Ventilation versehenen Zentrifugen vorgenommen werden.

Sehr lastig, nicht bloß für die Arbeiter, sondern auch fur ihre Familien und für die Nachbarschaft ist die Toluolsulfosäurechloridfabrikation infolge des äußerst unangenehmen, in die Haut eindringenden Geruches, welcher den damit Beschäftigten den Appetit raubt und ihnen den Verkehr mit Menschen unmoglich macht, wenn nicht durch fleißiges Baden, Kleiderwechsel und Parfümieren einigermaßen Abhilfe geschaffen wird

Das beim Zusammenbringen mit Eis im Kühlkessel erhaltene flüssige Chlorid ist durchaus keine reine o-Verbindung, es muß noch einen Ausfrierprozeß durchmachen durch Abkuhlen auf -15^0 während $24-28^h$ in gußeisernen, mit Kühlschlangen versehenen Gefäßen, um endlich ein technisches Produkt von 70—80% o- und 30—20% p-Toluolsulfochlorid zu ergeben. Dieses wird weiter auf Amid verarbeitet, da man noch keine billige Methode gefunden hat, sämtliche p-Verbindung aus dem flüssigen Chlorid zu entfernen

o-Toluolsulfochlorid ist flüssig, Kp_{10} 126^0, D_{17} 1,3443, leicht loslich in Alkohol

p-Toluolsulfochlorid bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 69^0 Durch überhitzten Dampf wird bei Gegenwart von Schwefelsäure aus o- und p-Chlorid Toluol regeneriert.

3. Amidfabrikation Theoretisch geben

100 Tl Chlorid + 17,85 Tl. NH_3 = 89,76 Tl. Amid + 28,08 Tl. NH_4Cl

Bei richtigem Arbeiten liefert diese Umsetzung in der Praxis auch fast theoretische Ausbeuten an Rohamid, und die Verluste treten erst ein bei den Arbeiten zur Entfernung des p-Toluolsulfamids aus dem Rohamid, welches nur etwa 75% der o-Verbindung enthalt.

Das Arbeiten mit festem Ammoniumcarbonat wird nicht mehr ausgeführt; es ist viel zu teuer und gibt eine trage Reaktion gegenüber dem flüssigen oder gasformigen Ammoniak.

In einen zylindrischen, mit Kühlmantel und Ruhrwerk versehenen Kessel laßt man das Chlorid und etwas uberschüssiges, etwa 22%iges Ammoniak gleichzeitig einfließen und ruhrt das Gemisch unter Innehaltung einer Temperatur von etwa 30° so lange, bis das Chlorid völlig verschwunden ist, was man am Geruch und an der Beschaffenheit des Reaktionsproduktes genau erkennen kann Man verarbeitet in einer Charge 400 *kg* Öl und 350 *kg* Ammoniak. Das Einbringen nimmt 8 h in Anspruch. Bei höherer Temperatur vermindert sich die Ausbeute. Doch wird nach Beendigung der Operation 2 h auf etwa 80° erwarmt, um ein Zwischenprodukt, das sich leicht bildet, zu zersetzen. Dann wird wieder auf 25° abgekühlt 800 *kg* Ol geben 640–672 *kg* Amid mit etwa 73% an o-Verbindung. Das resultierende Rohamid stellt hirsekorngroße, kugelige Aggregate dar; zur Entfernung des Chlorammoniums wird das Rohamid im Amidkessel unter Rühren mit wenig kaltem Wasser behandelt. Aus der abfiltrierten wässerigen Lösung, welche die Halfte des zum Ansatz verarbeiteten Ammoniaks in Form von Chlorammonium enthalt, wird mittels Kalkes das Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Destillation und Kondensation zuruckgewonnen

Das vom Chlorammonium befreite Rohamid wird in manchen Fabriken nach den Verfahren von *Heyden, D R. P.* 76881 und 77435, gereinigt. Man fällt die alkalische Lösung des Amidgemisches fraktioniert mit Salzsäure, wobei zunächst fast reines, später angereichertes o-Amid ausfällt, oder man krystallisiert die Natriumsalze fraktioniert um. Das Rohamid wird in Natronlauge gelöst, die Lösung eingedampft und der Krystallisation überlassen, wobei die o-Verbindung zuerst auskrystallisiert. Diese wird abgenutscht und mit Kochsalzlösung gewaschen, sie kann direkt zur Oxydation verwendet werden, und man erspart dadurch Natronlauge. Das p-Toluolsulfamid wird aus den Mutterlaugen mit Salzsäure ausgefällt. Jetzt krystallisiert *Heyden* das rohe Amid zunächst aus etwa 80%igem Alkohol um, wobei man auf 1 *kg* trockenes Amid etwa 1 *l* Alkohol braucht, und gewinnt so nun o-Reinamid von fast richtigem *Schmelzp.* 672 *kg* Rohamid geben etwa 400 *kg* Reinamid. In der Mutterlauge verbleibt der Rest des o-Amids und das gesamte p-Amid. Nach dem Abdestillieren des Alkohols resultiert dieses Gemisch als braunschwarze schmierige Masse („Amidrückstände") mit einem Gehalt von etwa 30% o- und 70% p-Verbindung. Von der rationellen Aufarbeitung des Gemisches hängt die Rentabilität der Saccharinfabrikation ab Sie erfolgt bei *Heyden* seit etwa 1907 nach einem Verfahren, das spater, 1920, FAHLBERG, LIST u s w. im *D. R. P* 373 848 geschutzt wurde. Man kocht das Gemisch mit Kalk und Wasser Ein Teil der gebildeten Calciumsalze geht in Lösung, ein Teil, der wesentlich das Calciumsalz des p-Amids enthält, bleibt ungelost. Fällt man die Lösung fraktioniert mit Salzsaure, so erhalt man zunachst ein Gemisch mit etwa 70% o- und 30% p-Amid, das wieder aus Alkohol umkrystallisiert wird, darauf ein Gemisch mit 30% o- und 70% p-Amid, das erneut mit Wasser und Kalk gekocht wird Der ungelost gebliebene Teil wird mit viel heißem Wasser gelöst und die Lösung gleichfalls fraktioniert gefällt. Es fallt zuerst reines p-Amid, später wieder Abfallamid aus, das wieder mit Kalk und Wasser verkocht wird u. s. w.

Für die Saccharingewinnung muß unbedingt darnach getrachtet werden, das o-Toluolsulfamid vor der Oxydation so rein als möglich zu erhalten, damit man nicht nötig hat, für die p-Verbindung das teure Permanganat zu verbrauchen und dann die nutzlose p-Sulfaminbenzoesäure durch umständliches Reinigen aus dem Saccharin zu entfernen.

Das o-Toluolsulfamid schmilzt bei 154° und bildet farblose Blättchen, es löst sich leicht in Ätzalkalilauge, in Kalk- und Barytwasser auf unter Bildung

der entsprechenden Salze, aus denen es schon durch die Kohlensäure der Luft gefällt wird.

Das p-Toluolsulfamid, *Schmelzp.* 137°, ist leichter löslich als die o-Verbindung und besitzt stärkere Acidität.

4. Oxydation. Man löst 300 *kg* o-Amid mit Hilfe von 171 *kg* Natronlauge (1,32) in 800 *l* Wasser bei etwa 35° und gibt allmählich 550 *kg* Permanganat (etwa 80% d. Th.) kübelweise hinzu, die Temperatur von 35° nicht übersteigend. Dann rührt man noch einige Stunden, beseitigt ev. noch vorhandenes Permanganat durch etwas Bisulfitlösung, schleudert den — stark alkalihaltigen — Manganschlamm ab, wäscht mit Wasser nach und fällt das Filtrat fraktioniert mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Sobald die Reaktion ganz schwach sauer ist, violett auf Kongopapier, hat sich alles nichtoxydierte Amid abgeschieden. Es wird der nächsten Oxydationscharge zugegeben. Darauf wird das Filtrat weiter mit Salzsäure, bis zur deutlich sauren Reaktion, blau auf Kongopapier, zersetzt, worauf das reine Saccharin ausfällt. 100 *kg* Amid liefern — unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen — 92—95 *kg* Saccharin.

Während des Krieges wurde, infolge Mangels an Kaliumpermanganat in England und den Vereinigten Staaten, die Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen. Das Verfahren soll gute Resultate geben und auch rascher als obige Methode verlaufen.

Zum wirtschaftlichen Trocknen von Amid empfiehlt BELANI (*Chem.-Ztg.* **51**, 261 [1927]) rotierende Trockentrommeln mit Rieselzelleneinbauten, „System HAAS", zum Trocknen von Saccharin Spezial-Kammertrockner, „Patent Turbo", von FRIEDRICH HAAS in Lennep, Rheinland.

5. Verwertung der Nebenprodukte. Der bei der Fabrikation der Sulfochloride sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird mit SO_3 zu Chlorsulfonsäure umgesetzt oder — falls die Fabrik solche nicht selbst erzeugt — zusammen mit der Salzsäure, die sich beim Aufgießen des Chloridgemisches auf Eis entwickelt, auf *konz* Salzsäure verarbeitet. Die bei letzterem Prozeß gleichzeitig erhaltene Schwefelsäure (höchstens 50° *Bé* stark) dient zum Aufschließen von Phosphaten (für Düngemittel) oder zur Darstellung technischer Phosphate (Eisenvitriol). Aus der Salmiaklösung, die bei der Amidierung entsteht, gewinnt man technischen Salmiak, oder man macht aus ihr durch Kochen mit Kalk das Ammoniak frei, um es als wässerige Lösung wieder dem Betriebe zuzuführen. Der Manganschlamm, der beim Oxydationsprozeß abfällt, wird als Oxydationsmittel bei der Fabrikation von Farbstoffzwischenprodukten (Benzaldehyd u. s. w.) gebraucht, als Depolarisator in LECLANCHÉ-Elementen, für Trockenbatterien, Manganresinate u. s. w.

Die wichtigsten organischen Nebenprodukte der Saccharinfabrikation sind das p-Chlorid und das p-Amid. Aus ersterem kann man durch Behandlung mit gespanntem Dampf Toluol regenerieren. Man kann ferner mit seiner Hilfe essigsaures Natrium in Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid überführen (*Heyden, D. R. P.* 123 052; *M. L. B, D. R. P.* 397 311), erhält aber bei diesem Prozeß p-toluolsulfosaures Natrium zurück, das weiter verwertet werden muß. Die aus dem Chlorid leicht herstellbaren Toluolsulfosäurealkylester (ULLMANN und WENNER, *A* **327**, 109 [1903]; Z. FOLDI, *B* **53**, 1859 [1920]) eignen sich zur Alkylierung von Aminen und Phenolen, das Chlorid selbst zur Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Amine (HINSBERG, *B.* **23**, 2962 [1890]). Über die Verwendung des Chlorides bzw. der Toluolsulfosäure zur Herstellung von Kautschuklackfarbe (Thermopren) s. *Chem. Trade Journ.* 82, 2120.

Das p-Amid wird unter den Namen Celludol, Plastol, Plastomoll, Neu-Camphrosal als Plastifizierungsmittel in den Handel gebracht. Das Calciumsalz des p-Amids wird zum Vertilgen von Unkraut auf Wegen und Plätzen empfohlen (*Heyden, D. R. P.* 410 046). Es wird in großem Umfang auf Toluolsulfosäurechlor-

amid und -dichloramid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl$ und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \, NCl_2$, Chloramin und Dichloramin T von DAKIN (s. KASTLE, KEISER und BRADLEY, *Amer. Chem Journ.* **18**, 49 [1896]) verarbeitet. Das „Chloramin Heyden" ist die Natriumverbindung der erstgenannten Substanz (*D. R. P.* 390658, 422076; vgl. CHATTAWAY, *Journ chem. Soc London* 87, 145 [1905]). Es hat sich als Bleich- und Desinfektionsmittel eingeführt. Konkurrenzpräparate sind „Mianin" (FAHLBERG), Aktivin (Bd. I, 192) u. a. m Aus p-Toluolsulfosäure erhält man durch Alkalischmelze p-Kresol. Weitere, sehr ausführliche Angaben über die Verwertung des p-Chlorids und p-Amids bei der Fabrikation von Zwischenprodukten, Farbstoffen u. s. w. findet man in dem Buche von HERZOG (s. Literatur).

Handelsformen. Anfänglich kam Saccharin in den Handel, welches trotz seines hohen Preises meist nur 60—65% Sulfinid und 35—40% p-Sulfaminbenzoesäure enthielt. Erst in der Mitte der Neunzigerjahre des vorigen Jahrhunderts kam, veranlaßt durch die neue Konkurrenz, 90—100%iges, schwer lösliches Saccharin, Sulfinid genannt, und auch ein leicht lösliches, mit 2 *Mol.* H_2O krystallisierendes Saccharin-Natrium, die Crystallose *Heyden*, auf den Markt. Auch die Tablettenfabrikation nahm zu dieser Zeit einen mächtigen Aufschwung; vor allem erzielten die 0,5 *g*-Tabletten infolge riesiger Reklame einen großen Umsatz. Die Tabletten bestanden während langer Zeit aus Saccharin und bis zu 80% Natriumbicarbonat und hatten einen unangenehmen Beigeschmack nach Soda. Erst *Heyden* brachte die besser schmeckenden Tabletten (Crystallosetten) in den Handel, die aus reinem Saccharin-Natrium bestehen.

Eigenschaften Reines Saccharin, Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure, krystallisiert in rhombischen Blättchen aus Wasser, aus Essigsäure und Alkohol in dicken Prismen und aus Aceton in großen monoklinen Krystallen, welche beim Zerbrechen starke Phosphorescenz zeigen. *Schmelzp.* 224° unter teilweiser Zersetzung, im Vakuum sublimiert es unzersetzt in langen dünnen 3seitigen Tafeln. Verbrennungswärme pro 1 *g* beträgt 4751,3 *Cal.* Löslichkeit in kaltem Wasser 1.250, in kaltem Äthylalkohol 1 40, in heißem Benzol 1:221, in kaltem Benzol 1:1904.

Saccharin verhält sich wie eine starke Säure; es zersetzt Carbonate und Acetate unter Bildung von Salzen. Auch mit Ammoniak und organischen Basen bildet es Salze. Alle Salze des Saccharins, auch die der Schwermetalle, sind intensiv süß. Nur das Natriumsalz, welches mit 2 *Mol* Krystallwasser derbe rhombische Tafeln oder gut ausgebildete Prismen (letztere nur nach dem Krystallisationsverfahren von BOCK zu erhalten) bildet, hat technische Verwendung gefunden. Seine Herstellung aus dem Saccharin erfordert sorgfältige Beobachtung erprobter Bedingungen.

Saccharin ist völlig unschädlich. Es wird aus dem Organismus unverändert schon nach kurzer Zeit durch den Harn und die Faeces ausgeschieden. Ein Nährwert kommt ihm demnach nicht zu In größerer Konzentration entfaltet Saccharin eine antiseptische und gärungshemmende Wirkung.

Die Wertbestimmung eines Saccharins erfolgt durch Bestimmung seines Stickstoffgehaltes auf folgende Weise

5 *g* Saccharin werden mit 250 cm^3 Wasser und 15 cm^3 *konz.* Schwefelsäure 3h am Rückflußkühler gekocht Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht, dann das Ammoniak in einer Vorlage, die mit 70 cm^3 $n/_2$-H_2SO_4 beschickt ist, aufgefangen. Die Schwefelsäure wird mit $n/_2$-Kalilauge zurücktitriert Die verbrauchten Kubikzentimeter, mit 1,83 multipliziert, ergeben den Prozentgehalt an Sulfinid

Die Süßkraft wird durch Vergleich mit einer bestimmten Menge reinsten Rohrzuckers in wässeriger Lösung bestimmt, jedoch macht diese Methode keinen Anspruch auf Genauigkeit Der Nachweis kleinerer Mengen Saccharin in Nahrungsmitteln gründet sich auf die Eigenschaft des Saccharins, im Gegensatz zu sämtlichen Zuckerarten sich leicht in Äther oder Petroläther aufzulösen. Die zu untersuchenden Substanzen extrahiert man im Soxhletapparat und prüft den Rückstand der ätherischen Lösung auf Geschmack oder führt ihn in die chemisch leicht nachweisbare Salicylsäure über (vgl auch *Chem. Ztrlbl.* **35**, 105; *Ztschr analyt Chem* **36**, 534 [1897]; *Ztschr. angew. Chem.* **9**, 494 [1896])

Wirtschaftliches. Die Saccharinfabrikation zeigte von 1888 bis zum Jahre 1902 eine mächtig steigende Entwicklung; der ersten, von FAHLBERG im Jahre 1886 in Salbke-Westerhüsen errichteten

Saccharinfabrik folgte 1890/91 die von *Heyden* in Radebeul bei Dresden, und 1902 beschäftigten sich bereits 6 Fabriken mit der Darstellung dieses Süßstoffes; die Produktion von Saccharin, welches damals zu den zollfreien chemischen Fabrikaten für Handel und Gewerbe zählte, betrug im Jahre 1888 5188 *kg* und im Jahre 1900/01 bereits 189 734 *kg*. Nimmt man die Süßkraft zu 550 derjenigen von Rübenzucker an, so entspricht das für das Jahr 1900/01: 1 043 537 *dz* Rohrzuckerwert oder $^1/_{17}$ der gesamten damaligen Zuckerproduktion Deutschlands (19 791 180 *dz* Rohrzucker = 17 812 062 *dz* Raffinade).

Die Verwendung von Saccharin und anderen künstlichen Süßstoffen bei der gewerbsmäßigen Herstellung von Bier, Wein, weinähnlichen Getränken, Fruchtsäften, Konserven, Likören, Zucker- und Stärkesyrupen wurde in Deutschland durch Gesetz vom Jahre 1898 verboten, desgleichen der Verkauf und das Anbieten von Nahrungs- und Genußmitteln, die künstliche Süßstoffe enthalten.

Das Süßstoffgesetz vom Jahre 1902, veranlaßt vorwiegend durch wirtschaftliche Gründe – Mindereinnahme an Zuckersteuer – aber auch aus sozialer Fürsorge, um die Unterschiebung des keinen Nährwert besitzenden Saccharins an Stelle von hohen Nährwert enthaltendem Zucker zu verhindern, erlaubte die Fabrikation künstlicher Süßstoffe nur in beschränktem Maße und unter staatlicher Kontrolle. Es übertrug die Fabrikation von Saccharin der Fabrik von FAHLBERG, LIST & Co in Salbke-Westerhüsen. Für raffiniertes 100%iges Saccharin (550fach süßer als Rohrzucker), für leicht lösliches, raffiniertes Saccharin (krystallwasserfreies Natriumsalz; 475fach süß), Krystallsaccharin (Natriumsalz mit $2 H_2O$; 450fach süß) sowie für Saccharintabletten wurden Preise festgesetzt. Die Saccharinfabriken von *Heyden, Bayer, M. L. B., Riedel*, VORSTER & GRUNEBERG, wurden stillgelegt und entschädigt. Der Verkauf von Saccharin wurde auf die Apotheken beschränkt.

Während des Weltkrieges – Frühjahr 1916 – wurden die Beschränkungen des Süßstoffverbrauchs aufgehoben, um bei dem herrschenden Mangel an Naturzucker das Süßstoffbedürfnis der Bevölkerung zu befriedigen. Außer der SACCHARINFABRIK A. G. VORM. FAHLBERG, LIST & CO, Magdeburg-Südost, erhielt auch *Heyden* Fabrikationserlaubnis. Ferner wurde die Fabrikation von Dulcin gestattet. Nach Fortfall des Zuckerkriegsbedarfs standen – zumal die Anbauflächen für Rüben vermehrt wurden – wieder genügend Zuckermengen zur Verfügung, so daß 1926 nur etwa 10% des Süßstoffs konsumiert wurden, der 1919 von den Monopolfabriken geliefert wurde. Auch in den außerdeutschen Ländern stieg im Weltkrieg der Süßstoffverbrauch, da Produktion und Zufuhr von Naturzucker erheblich abnahmen. Neue Fabriken wurden in der Tschechoslowakei, in Deutsch-Österreich, Italien, Großbritannien und Amerika gegründet, alte in Frankreich beträchtlich vergrößert. Diese Entwicklung der ausländischen Süßstoffindustrie wurde durch ein deutsches Ausfuhrverbot, das von 1914–1919 in Kraft war, begünstigt. Schon vor dem Krieg waren die deutschen, schweizerischen, österreichischen und französischen Fabriken in der Lage, weit mehr als den Weltbedarf zu produzieren. 1926 war die Weltproduktion 8–10mal so groß als der Weltbedarf. Die Folge waren erbitterte Preiskämpfe, welche 1925 ihren Höhepunkt erreichten. Zuerst kamen die deutschen Monopolfabriken überein, durch eine Konvention die ruinöse Preispolitik im Süßstoff-Exportgeschäft zu mildern. Verhandlungen mit außerdeutschen Fabriken dürften bald zum Abschluß gelangen. Durch Quotierung soll Produktion und Absatz in ein angemessenes Verhältnis gebracht werden (vgl. *Chemische Ind.* **49**, 116 [1926]).

Ein neues Süßstoffgesetz vom 14. Juli 1926 trat am 1. September 1926 in Kraft. Es hebt eine Reihe von Beschränkungen des Gesetzes vom Jahre 1902, die sich auf Produktion, Ausfuhr, Preise, Verkauf durch die Apotheken, Bezugsschein u. s. w. beziehen, auf, behält aber Beschränkungen, die in das Gebiet der Gesundheitsfürsorge und Lebensmittelpolizei fallen, bei. Zur Herstellung und Einfuhr von Süßstoff ist nach wie vor die Regierungserlaubnis einzuholen. Eine Verordnung über den Verkehr mit Süßstoffen vom 4. August 1926 bestimmt unter anderem: Saccharin darf im Einzelhandel nur in Fabrikpackung mit Angabe des Inhalts nach Gewicht, bei Tabletten nach Stückzahl, und Angabe der Süßkraft, auf Zucker bezogen, abgegeben werden. Es ist im allgemeinen verboten, Lebensmitteln (Nahrungs-, Genuß-, Stärkungsmitteln u. s. w.) sowie Arzneimitteln bei der gewerblichen Herstellung Süßstoff zuzusetzen, sowie süßstoffhaltige Lebens- und Arzneimittel anzubieten, feilzuhalten, zu verkaufen oder in Verkehr zu bringen. Doch darf Saccharin verwendet werden bei der gewerblichen Herstellung von Limonaden, Kunstlimonaden, alkoholfreien Getränken, obergärigen Bieren, Essig, Mostrich, Kautabak, Kaugummi sowie Lebensmitteln zum Gebrauch für Diabetiker. Für solche Produkte besteht Deklarierungszwang. Stärkungsmittel, diätetische Nährmittel und Arzneimittel müssen außerdem Art und Menge des Süßstoffes auf der Packung und Umhüllung angeben.

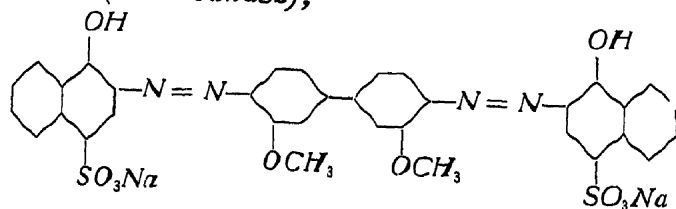
Über Ein- und Ausfuhr von Saccharin in Großbritannien s. *Chemische Ind.* 48, 308 [1925], über Konsum, Verwendung und Gesetzgebung in Frankreich *Chemische Ind.* **48**, 345 [1925], *Chem.-Ztg* **46**, 60 [1923].

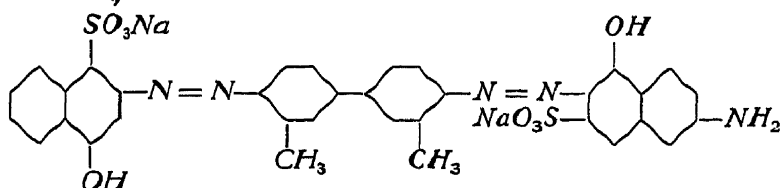
Literatur: E. BELANI, *Chem.-Ztg* **49**, 877 [1924]. – O. BEYER, Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin. Zürich 1918. – Derselbe, Handbuch der Saccharinfabrikation. Zürich 1923. – W. HERZOG, Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation. Stuttgart 1926.

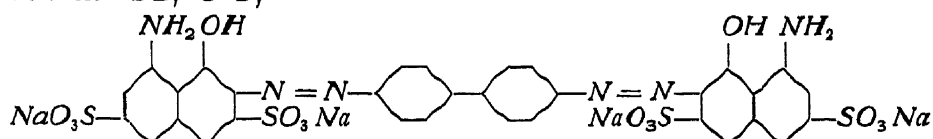
A. Hempel und *G. Cohn*

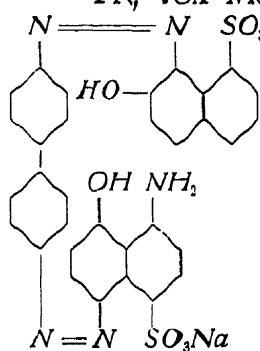
Benzofarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Azofarbstoffe (ausgenommen Benzoflavin), hauptsächlich für Baumwolle.

Benzoazurin G (auch *Sandoz*),

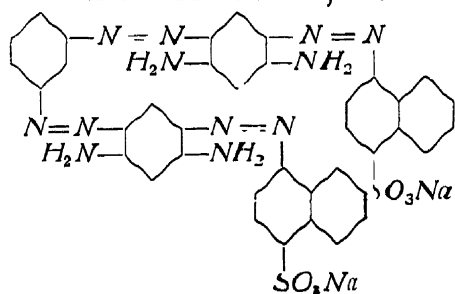
OH, SO₃Na — N = N — OCH₃, OCH₃ — N = N — OH, SO₃Na

Disazofarbstoff, von DUISBERG 1885 hergestellt aus Dianisidin und 2 *Mol.* 1-Naphthol-4-sulfosaure nach *D. R P.* 38802 [1885] (*Friedlander* **1**, 488) Die ziemlich unechte Farbung wird durch Nachkupfern licht- sowie waschechter, dafür aber grüner und stumpfer Ihrer Billigkeit wegen noch auf Baumwolle, Halbwolle und Halbseide verwendet. Beim Erwarmen roter, beim Erkalten wieder blau.

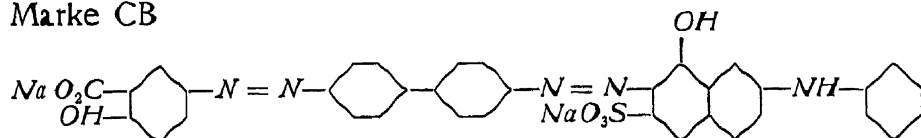
Benzoazurin R,

von BERNTHSEN und JULIUS 1893 entdeckt, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol.* 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und α-Naphtholsulfosäure NW. *D. R P* 93276 (*Friedländer* **4**, 860). In Alkohol wenig löslich, färbt ein direktes Violettblau auf Baumwolle von etwas besserer Licht- und Waschechtheit. Wird auch auf der Faser diazotiert und entwickelt

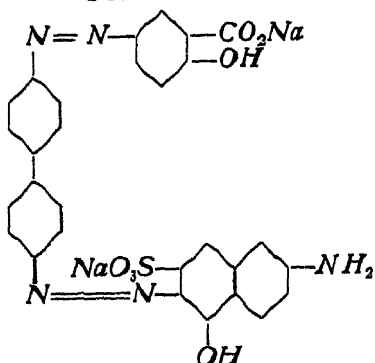
Benzoblau BB, 3 B,

von RUDOLPH, BAMMANN und ULRICH 1890 entdeckt, Disazofarbstoff aus Benzidin bzw Tolidin und 2 *Mol.* Aminonaphtholdisulfosäure H, dargestellt nach *D. R. P.* 74593 [1890] (*Friedländer* **3**, 684). Graue Pulver, in Wasser mit violetter Farbe, in Alkohol nicht loslich Die Färbung auf Baumwolle ist reib- und alkaliecht, aber sehr wenig lichtecht. Durch Nachkupfern lichtechter.

4 R, von MÖLLER 1894 aufgefunden aus Benzidin und je 1 *Mol.* β-Naphtholsulfosäure B und Aminonaphtholsulfosäure S. In Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle gut gleich, aber mäßig echt Nur Alkali- und Säureechtheit genügen.

Auch die Marke RW, von MÖLLER entdeckt, aus Dianisidin und je 1 *Mol.* Aminonaphtholsulfosäure SS und β-Naphthol, stellt ein blaues Pulver dar von ganz ähnlichen Färbe- und Echtheitseigenschaften Sie wird durch Nachkupfern licht- und waschechter und dabei grüner

Benzobordeaux 6 B, farbt Baumwolle ziemlich säureecht, dient auch für Halbwolle und Halbseide

Benzobraun B, 1887 von HERZBERG entdeckter substantiver Tetrakisazofarbstoff aus Bismarckbraun und 2 *Mol.* Naphthionsaure. *D R P* 46804 (*Friedländer* **2**, 362) Braunschwarzes Pulver, in Alkohol teilweise loslich. Läßt sich auf der Faser diazotieren und entwickeln.

Die Marke BX entspricht Baumwollbraun A.

Die Marke CB

ist der 1894 von WEINBERG gefundene substantive Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* Salicylsäure und Phenyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure. Schwarzbraunes Pulver. Die Waschechtheit wird durch Nachkupfern und Nachchromen erhöht. Auch für Wolle, Halbwolle und Halbseide geeignet.

Die Marke MC ist der 1889 von L. GANS gefundene Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* Salicylsäure und Aminonaphtholsulfosäure-γ (*D. R. P.* 57857, *Fierz*, Farbenchemie, S. 127, *Friedländer* 5, 955). Die Färbung auf Baumwolle läßt sich mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat nachbehandeln, auch kann sie diazotiert und mit Phenylendiamin und β-Naphthol entwickelt werden.

Die Marke G aus Bismarckbraun und 2 *Mol.* Sulfanilsäure hat ähnliche Eigenschaften wie B. Sie läßt sich auf der Faser mit diazotiertem Paranitranilin kuppeln.

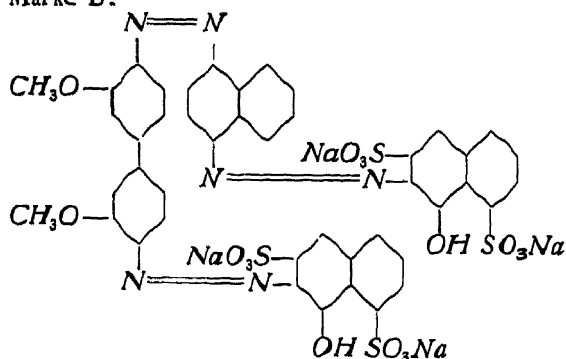
Benzochrombraun B, BS, G, 5 G, R, 3 R lassen sich nachchromen und nachkupfern und sind dann besonders licht- und waschecht. Die Marke G ist der Trisazofarbstoff aus Tetrazobenzidin, gekuppelt mit einerseits Salicylsaure, andererseits m-Phenylendiamin, dieses gekuppelt mit Diazosulfanilsäure.

Benzochromschwarz B, N, für waschechte Baumwollartikel; werden nachgechromt und nachgekupfert.

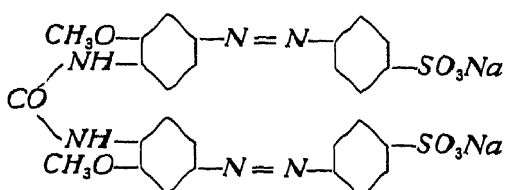
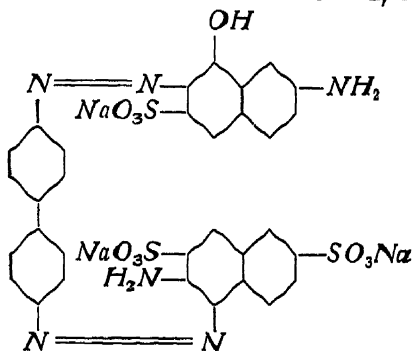
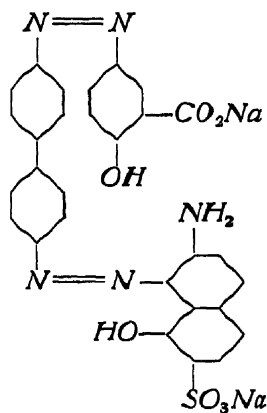
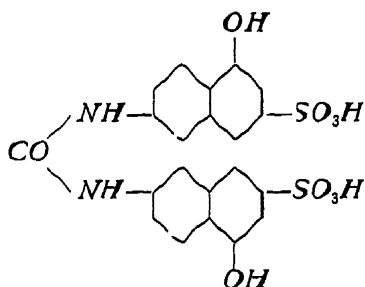
Benzochromschwarzblau B. Gibt nachgechromt und nachgekupfert ziemlich wasch- und lichtechte Blau auf Baumwolle. Gern als Untergrund für Anilinschwarz verwendet.

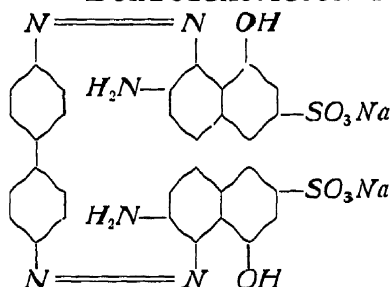
Benzodunkelbraun extra, 1904, dient für billige gut gleichfärbende Braun auf Baumwolle im Soda- (Glauber)salzbade, sie sind mit Zinkstaub weiß ätzbar.

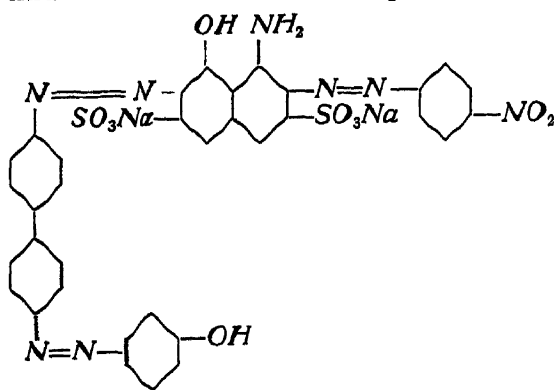
Benzodunkelgrün B, färbt ein sattes, billiges Blaugrun auf Baumwolle von der Echtheit des Benzogrüns.

Benzoechtblau B, 1890 von G. SCHULTZ hergestellter Trisazofarbstoff aus Dianisidin und 1 *Mol.* α-Naphthylamin die tetrazotiert und mit je 1 *Mol.* 1-Naphthol-3,8-disulfosäure (E) gekuppelt werden. *D R P* 57444 (*Friedlander* 3, 697). In Wasser und Alkohol loslich, färben Baumwolle im Salzbade lichtecht blau Die Marke 2 GL [1912] ist auch mit Rongalit C weiß ätzbar.

Marke B:

Benzoechtkupfer-blau B und ***-violett*** B, 1925, und ***-braun*** 3 GL, lassen sich nachkupfern.

Benzoechtorange P, S, erhalten durch Einwirkung von Phosgen auf Aminoazoverbindungen, z. B Sulfanilsaure-azo-o-anisidin. *D. R. P.* 216 666, 216 685, 223 753 (*Friedländer* 9, 372, 374). Benzoechtorange WS, 1911, unterscheidet sich von der alteren S-Marke durch seine gute Löslichkeit. Der Ton ist ebenso klar Es dient hauptsächlich in der Baumwollstückfärberei und laßt sich mit Rongalit C, mit Zinnsalz und mit Chlorat weiß ätzen.

Benzoechtrot 9 BL, 1902, Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure und 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure *D. R. P.* 190 694 (*Friedländer* **9**, 366). Dunkelbraunes Pulver, gibt auf Baumwolle im Soda- (Glauber)-salzbade ein licht-, chlor- und säureechtes Rot, wird auch für Wolle und Seide verwendet und ist mit Zinnsalz atzbar.

Benzoechtrot FC, von L. Gans 1893 entdeckt, Disazofarbstoff aus Benzidin und Salicylsäure einerseits und Aminonaphtholsulfosäure γ andererseits (*D. R. P.* 57857 [1889], *Friedländer* **5**, 955). Braunrotes Pulver, in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löslich, färbt Baumwolle im Sodasalzbade vorzüglich lichtecht, daher auch für Leinen, Plüsch- und Möbelstoffe verwendet. Durch Nachbehandeln mit Chromfluorid wird die Färbung wasch-, walk- und säureechter. Die Hauptverwendung hat der Farbstoff für Wolle zur Erzielung echter Krapprot auf Militärhosenstoffen und orientalischen Kopfbedeckungen (Fez). Er wird dann in neutralem Glaubersalzbade gefärbt und mit Chromfluorid oder Bichromat nachbehandelt. Seide wird in essigsaurem Bade gefärbt.

Benzoechtscharlach 4 BA, 8 BA, 4,5,7,8 BS, 8 BSN, BSS, GS, 1899, primäre Disazofarbstoffe, erhalten durch Einwirkung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen auf den nach *D. R. P.* 116 200 (*Friedländer* **6**, 200) aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und Phosgen erhaltenen nebenstehenden Harnstoff, *D. R. P.* 122 904, 126 133 (*Friedländer* **6**, 954, 956), oder auf das Kondensationsprodukt von Äthylenhaloiden bzw. Chloracetylchlorid mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, *D. R. P.* 126 801 bzw. 128 195 (*Friedländer* **6**, 961 bzw. 962). Schließlich kann man auch 2 Azofarbstoffmoleküle aus Diazoverbindungen der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosaure durch Phosgen bzw. Schwefelkohlenstoff kondensieren, *D. R. P.* 132 511 bzw. 133 466 (*Friedländer* **6**, 957 bzw. 958). Braun- bis ziegelrote Pulver, färben auf Baumwolle säureechte lebhafte Scharlach von mäßiger Lichtechtheit. Die Färbungen auf Wolle sind waschecht. Die Marke 8 BSN [1910] eignet sich wegen ihrer guten Löslichkeit fur die Apparatefärberei sowie wegen ihrer Beständigkeit gegen Natronlauge für den Kräuselartikel, sie läßt sich mit Rongalit C weiß ätzen.

Benzoechtschwarz L, geeignet für licht- und säureechte Schwarz auf Baumwolle.

Benzoechtviolett NC, 1889 von L. Gans aufgefunden, Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 *Mol* Aminonaphtholsulfosäure γ. *D. R. P.* 55648 (*Friedländer* **2**, 397). Schwarzbraunes Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt Baumwolle in schwach saurem oder alkalischem Bade gut gleich, ziemlich lichtecht und bügelecht. Färbt Wolle und Seide in neutralem oder schwach alkalischem Bade sehr licht-, walk-, saure- und alkaliecht. Daher auch gern für Halbwolle und Halbseide verwendet.

Benzoformfarbstoffe, 1912, werden in der üblichen Weise mit Glaubersalz und Soda gefärbt und gespült, dann aber mit 2 % technischem Formaldehyd 20—30′ bei 60° oder $^1/_2{}^h$ kalt nachbehandelt und gespült. Diese Nachbehandlung bewirkt eine sehr gute Waschechtheit, außerdem besitzen die Benzoformfarbstoffe eine gute Alkali-, Essigsäure-, Wasser- und Reibechtheit. Sie sollen die diazotierten Färbungen auf Strümpfen und Trikotagen sowie Strick- und Nähgarnen vorteilhaft ersetzen. Der Ton ändert sich durch die Formaldehydnachbehandlung nicht. Die Färbungen sind mit Rongalit C weiß ätzbar. Hierzu gehören Benzoformblau 2 Bl, 1913, -braun R, -gelb GL, 1914, R, 1912, grün FFL, 1921, -orange G, -rot GGP, -scharlach B, 1914, besonders gut überfärbeecht und eignet sich daher für Garne der Buntweberei.

Benzogrün C, Trisazofarbstoff aus Benzidin, Phenol und mit Diazoparanitranilin kombinierter Aminonaphtholdisulfosäure H (*D. R. P.* 66351, *Fierz*, Farbenchemie, S. 130). Dunkles Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt auf Baumwolle ein direktes Grün von mäßiger Echtheit. Auch auf Halbwolle, Halbseide sowie in der Apparate- und Kunstseidenfärberei verwendet.

Die Marke G enthält statt Phenol Salicylsäure. Die Färbung auf Baumwolle wird durch Nachbehandeln mit Chromfluorid sehr walkecht. Die Färbungen auf Wolle und Seide in schwach saurem Bade sind an sich viel echter als die auf Baumwolle. Halbseide wird in schwach alkalischem Bade gefärbt.

Die Marke FF, 1909, liefert im Sodasalzbade auf Baumwolle klare Grün. Für die Apparatefärberei geeignet. Wichtig für die Halbwollenfärberei, da unterhalb Kochtemperatur nahezu fasergleiche Färbung eintritt. Die Färbung auf Seide ist wasserecht. Im Kattundruck verwendbar und mit Rongalit C weiß ätzbar. Die Marke FFG liefert bei sonst gleichen Eigenschaften noch klarere, gelbere Töne.

Benzokupferblau B, BB; die indigoähnliche direkte Färbung wird durch Nachkupfern oder Nachchromen licht- und waschechter.

Benzolichtfarbstoffe, 1909, sind gut gleichfärbende Polyazofarbstoffe von ausgezeichneter Lichtechtheit, die sich in der Regel von der arylierten J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) ableiten. Hierhin gehören:

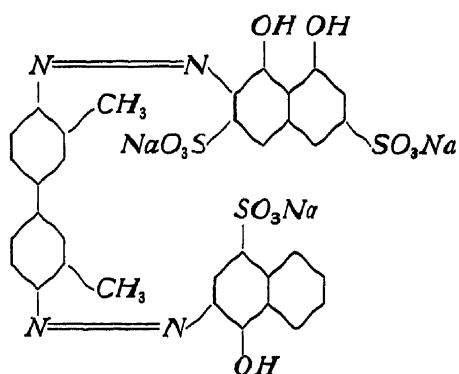
Benzolichtblau FFG, 1913, nach *Fierz*, S. 160 Metanilsäure → 1-Naphthylamin → Clevesäure → Phenyl-J-Säure, auch für Glanzstoff und Viscose geeignet; auf Halbwolle und Halbseide färbt es die tierische Faser kaum an; mit Rongalit C weiß ätzbar.

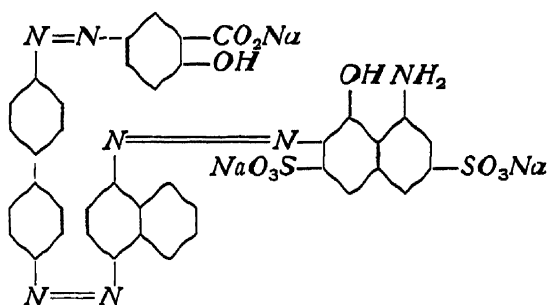
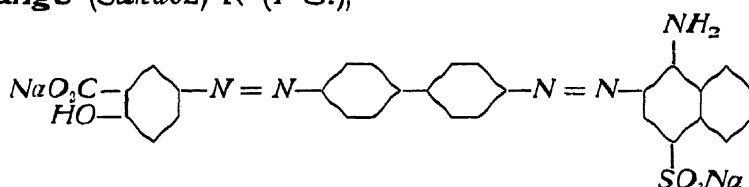
Benzolichtbraun GL, RL, 1912, enthalten nach *Fierz*, S. 158 statt Phenyl-J-Säure als letzte Azokomponente Phenylmethylpyrazolon, sind alkali-, säure-, reib- und lagerecht und eignen sich auch für Kunstseide. Halbwolle färben sie bei 90—95° nahezu fasergleich.

Benzolichteosin BL, 1911, gibt lebhafte, klare Rosatöne, für die Apparatefärberei geeignet. In Halbwolle wird die Wolle etwas stärker angefärbt, in Halbseide bleibt dagegen die Seide fast weiß.

Benzolichtgrau OUX und Benzolichtscharlach 5B, 2G, 1911, sind alkali-, säure- und reibecht.

Benzolichtviolett RRH.

Benzoneublau 2 B, 1909, Disazofarbstoff aus Tolidin mit je 1 *Mol.* Chromotropsäure und α-Naphtholsulfosäure NW. Blaues Pulver, in Alkohol unlöslich, gibt auf Baumwolle in direkter Färbung ein klares Blau, das mit Reduktionsmitteln gut ätzbar ist. Die Marke 5 B enthält 2 *Mol.* Chromotropsäure als Azokomponente, die Marke G Dianisidin als Diazo- und 2 *Mol.* Chromotropsäure als Azokomponente.

Benzoneurot 4 B, 1910, gilt als billiger Ersatz für Benzoechtscharlach 4 BS, wo keine hohe Säureechtheit gefordert wird. Der Farbstoff ist unempfindlich gegen Kupfer und Eisen, eignet sich daher gut für die Apparatefärberei. Wegen seiner Beständigkeit gegen Natronlauge für den Kräuselartikel geeignet.

Benzoolive, 1891 von LAUCH, ULRICH und DUISBERG hergestellter Trisazofarbstoff aus Benzidin mit je 1 *Mol.* Salicylsäure und α-Naphthylamin, abermals diazotiert und gekuppelt mit H-Säure (*D. R. P.* 57331). Schwarzes Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt Baumwolle im Kochsalzbade ziemlich licht-, seifen- und säureecht olive.

Benzoorange (*Sandoz*) R (*I G.*), 1887 von DUISBERG hergestellter Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol* Salicylsäure und Naphthionsäure *D R P.* 31658 und 44797 (*Friedländer* 1, 465 und 2, 349) Braunrotes krystallinisches Pulver, in Alkohol wenig löslich, färbt auf Baumwolle im Salzbade und auf gechromter Wolle ein gelbliches Orange

Benzopurpurin B, 4 B, 6 B, 10 B, von DUISBERG, PFAFF, G SCHULTZ entdeckt, entsprechen Baumwollrot B, 4 B, 6 B, 10 B (*Ciba*), 4 B und 10 B auch *Sandoz*, Bd. II, 159

Benzoreinblau, von BAMMANN und ULRICH 1890 hergestellt, entspricht Benzaminreinblau, Bd II, 216.

Benzoreingelb FF, 1913, klares grünliches, nicht ätzbares Gelb

Benzorhodulinrot B, 3 B, färben ein lebhaftes, säure- und waschechtes Heliotrop direkt auf Baumwolle.

Benzorot 10 B, 12 B, 10 BC, 1914, geben billige säureechte Rot in direkter Färbung auf Baumwolle

Benzorubin HW, 1912, dient besonders für die Halbwollfärberei, da im neutralen Glaubersalzbade nach der Einbadmethode die Baumwolle wesentlich tiefer gedeckt wird, gut säure- und lichtecht

Benzoscharlach BC.

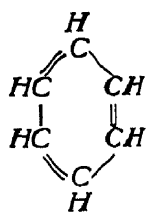
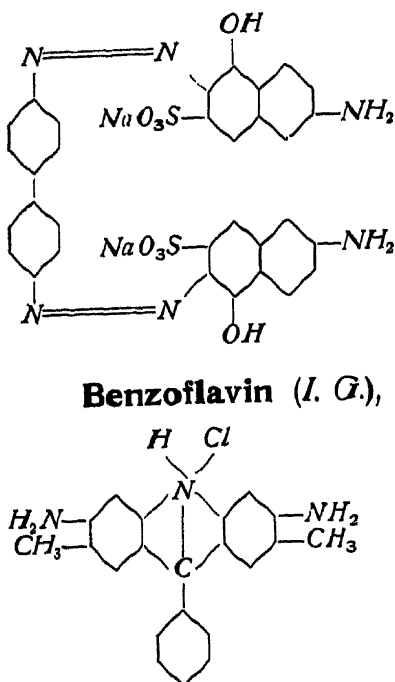
Benzoschwarz HW, 1910, liefert ein grünstichiges Schwarz auf Baumwolle, für die Apparatefärberei sehr geeignet

Benzoviolett O, 1893 von BERNTHSEN und JULIUS hergestellter Disazofarbstoff aus Benzidin und 2 *Mol.* 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure. *D. R. P.* 75469 (*Friedländer* 3, 690) Dunkles, schwach grünglänzendes Pulver, in Alkohol wenig löslich, liefert auf Baumwolle in direkter Färbung ein lebhaftes Rotviolett, das zwar wasch-, säure- und alkaliecht, aber nicht lichtecht ist. Auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt, gibt es ein schönes Marineblau, das gut waschecht ist. Der Farbstoff ist nicht metallempfindlich und auch für den Kräuselartikel geeignet. Mit Rongalit C sind die Färbungen weiß ätzbar. *Ristenpart.*

Benzoflavin (*I. G.*), 1887 von RUDOLPH aufgefundener basischer Acridinfarbstoff, dargestellt durch: 1. Kondensation von Benzaldehyd mit m-Toluylendiamin; 2. Abspaltung von Ammoniak durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckkessel; 3. Oxydation des gebildeten Diaminoditolylhydroacridins mit Eisenchlorid zum Farbstoff, *D. R. P.* 43714, 43720, 45294, 45298 (*Friedländer* 2, 104, 106, 108). Braungelbes Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit grüner Fluorescenz löslich, färbt Baumwolle ungebeizt und tanniert, dient besonders im Kattundruck *Ristenpart.*

Benzol ist ein Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe. Es wurde von FARADAY im Jahre 1825 aus komprimiertem Ölgas isoliert. Dieses Ölgas diente in London für Beleuchtungszwecke und verlor nach kurzer Zeit seine Leuchtkraft unter Abscheidung einer farblosen Flüssigkeit, die FARADAY Bicarburet of Hydrogen nannte. MITSCHERLICH stellte Benzol 1833 durch trockene Destillation von benzoesaurem Calcium her (*A.* **9**, 39 [1834]), nannte es aber Benzin, DE MARIGNAC erhielt es auf gleiche Weise (*A.* **42**, 217 [1842]) aus Naphthalinsaure (Phthalsaure). LAURENT nannte die Substanz Phène. Der Name Benzol wurde zuerst von LIEBIG gebraucht. In Frankreich und England nennt man das Steinkohlenteerbenzol heute zum Teil noch benzène bzw. benzene, während in Deutschland der Ausdruck Steinkohlenbenzin längst veraltet ist und dem Wort Benzol Platz gemacht hat. Als Benzin werden in Deutschland nur noch Erdöldestillate angesprochen.

Gewissermaßen zum zweiten Male entdeckt wurde das Benzol im Jahre 1845 von A. W HOFMANN (*A.* **55**, 200) durch dessen Arbeit „Über eine sichere Reaktion auf Benzol", die den Nachweis dieses Körpers nach Überführung in die Nitro- und Aminoverbindung, die mit Chlorkalk eine violette Färbung gibt, zum Gegenstand hatte. HOFMANN schrieb· „Man findet vielfach in Abhandlungen und Lehrbüchern angegeben, daß der Steinkohlenteer Benzol enthalte, allein es ist mir keine Untersuchung bekannt geworden, welche sich direkt mit dieser Frage beschäftigt hätte." Er wies im Steinkohlenteerölvorlauf Benzol nach, und die Methode der Gewinnung des Benzols aus Steinkohlenteer wurde dann im HOFMANNschen Laboratorium von CH. MANSFIELD ausgearbeitet

A KEKULÉ stellte 1865 (*A* **137**, 129 [1866]) die erste Strukturformel des Benzols auf und begründete damit die Theorie der aromatischen Verbindungen Außer im Steinkohlenteer kommt das Benzol noch im Steinkohlengas, im Kokereigas in größeren Mengen vor, auch der Ölgasteer ist reich an Benzol, im Braunkohlenteer ist es nur in Spuren vorhanden, etwas mehr enthalten die bei der Braunkohlenschwelerei sich bildenden Gase Im amerikanischen und kaukasischen Erdöl kommen nur sehr geringe Mengen Benzol vor, dagegen ist die Borneo-, Sumatra- und Java- sowie die Japan-Naphtha reich an Benzol und seinen Homologen

Man kann, abgesehen von den schon oben angegebenen Darstellungsmethoden, Benzol auch aus Acetylen synthetisch erhalten. Bei beginnender Rotglut polymerisiert sich das letztere zu Benzol, Styrol, Naphthalin und Reten (BERTHELOT, *Ann. Chim.* [4] **9**, 453 [1866] sowie R. MEYER, *B.* **45**, 1609 [1912] und **46**, 3183 [1913]). In allen anderen Fällen entsteht das Benzol aber durch Abbau hoher molekularer Verbindungen (Steinkohle, Terpentinöl, Erdöldestillate) unter der Einwirkung der Hitze.

Durch die neueren Arbeiten der *BASF* (*F P* 621 550 der *I. G.*) ist ferner gezeigt worden, daß man auch durch katalytische Hydrierung von Gasen, die Methan, Äthan, ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe enthalten, Benzol-Kohlenwasserstoffe darstellen kann, wenn man die Gase (Braunkohlenschwelgas, Kokereigas, Naturgas) bei 500—900° und Drucken bis 1000 *Atm.* über geeignete Katalysatoren (Carbonate der alkalischen Erden, Silikagel, aktive Kohle u. s. w.) leitet. Aus Schwelgas werden hierbei 40—45% Rohbenzol erhalten.

In der Technik und im Handel versteht man unter Benzol nicht nur die Verbindung C_6H_6 in reinem oder annähernd reinem Zustande, sondern dieser Name hat sich auch auf Gemische aller flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die unter 200° sieden, übertragen. Man belegt also nicht nur das Reinbenzol bzw. das sog. 80/81er Benzol mit diesem Namen, sondern man spricht auch von 90er Benzol, Motorenbenzol, Schwerbenzol u. s. w. Für den deutschen Markt sind gegenwärtig die im folgenden wiedergegebenen, vom BENZOL-VERBAND, Bochum, aufgestellten Typen für die verschiedenen Handelsbenzole maßgebend:

Rein-Benzol . .	90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° siedend.
Rein-Toluol	90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° siedend.
Rein-Xylol (Gemisch der 3 Isomeren)	90% innerhalb 3,6°, 95% innerhalb 4,5° siedend.
Gereinigtes 90er Benzol . .	bis 100° 90—93% übergehend
Gereinigtes Toluol .	Siedebeginn nicht unter 100°, bis 120° mindestens 90%
Gereinigtes Xylol	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 145° mindestens 90%.
Gereinigtes Lösungsbenzol I	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 160° mindestens 90%
Gereinigtes Lösungsbenzol II	Siedebeginn nicht unter 135°, bis 180° mindestens 90%.
Benzol-Vorlauf .	vom Siedebeginn bis 79° mindestens 60%.
Schwerbenzol	Siedebeginn nicht unter 160°, bis 200° mindestens 90%
Motorenbenzol .	Siedebeginn zwischen 80° und 87°, bis 100° 65—75% bis 135° 90%

In den Teerdestillationen führt man außerdem noch die Bezeichnungen Rohbenzol 1—4 und Handelsbenzol 1—6 (vgl. Steinkohlenteer).

Gewinnung. Benzol wird z. Z. aus Koksofengasen durch Wäsche mit Teerölen bzw. in sehr beschränktem Maße auch durch Kompression und Tiefkühlung und aus Steinkohlenteer — sowohl Gasanstalts- als Kokereiteer — gewonnen; auch der in verhältnismäßig geringen Mengen zur Verfügung stehende Ölgasteer wird zusammen mit Steinkohlenteer auf Benzol verarbeitet. Die Gewinnung des Benzols aus Kokereigasen ist verhältnismäßig jungen Datums — etwa 40 Jahre alt —, während die fabrikmäßige Darstellung aus Steinkohlenteer bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurückgreift. In beiden Fällen wird nicht Benzol allein bzw. nicht direkt rein gewonnen, vielmehr entsteht bei der Gaswäsche zunächst ein rohes Gemisch von Benzol, Toluol und höheren Homologen, und das bei der Teerdestillation zuerst entfallende Leichtöl ist im allgemeinen noch etwas komplizierter zusammengesetzt.

Die Verhältnisse können hier nur so weit erörtert werden, als „Benzol" in Betracht kommt, im übrigen muß auf die Kapitel Kokerei und Steinkohlenteer verwiesen werden.

Nur das Gas der Koksöfen, nicht das Leuchtgas der Gasanstalten wird in Deutschland entbenzolt, da man von letzterem, obgleich es jetzt für Leuchtzwecke ausschließlich im Auerbrenner verbrannt wird, immer noch eine gewisse Leuchtkraft verlangt und diese sehr stark vom Benzolgehalt abhängt. Aus diesem Grunde konnte auch die schon frühzeitig von CARO, A. CLEMM, K. CLEMM und ENGELHORN ausgearbeitete und in England im Jahre 1869 patentierte Methode, Benzol aus dem Steinkohlengas durch Waschen mit hoch siedenden Steinkohlenteerölen

zu gewinnen, bei dem Gas der Leuchtgasanstalten meist nur wenig Anwendung finden. Dagegen erwies sich diese Idee später, auf das Gas der Kokereien angewendet, von allergrößter Bedeutung. In Frankreich wird dagegen Benzol aus dem Leuchtgas (s. d.) mittels aktiver Kohle herausgenommen und durch Ausdämpfen dann gewonnen (s. Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen).

Im Jahre 1884 erhielt CARVÈS auf das Verfahren, dem Koksofengas das Benzol durch Auswaschen zu entziehen, das *E. P.* 25920. Technische Brauchbarkeit gewann dieses Verfahren aber erst durch die Arbeiten von HUSSENER und besonders FRANZ BRUNCK, der es in Deutschland zuerst im Jahre 1887 in großem Maßstabe ausführte und auf der Zeche Kaiserstuhl bei Dortmund die erste Benzolgewinnungsanlage in Betrieb setzte. Seit dieser Zeit hat die Gewinnung von Benzol aus den Kokereigasen stetig an Ausdehnung zugenommen, und die aus Gasen erhaltenen Mengen Benzol überwiegen heute, obgleich bei weitem noch nicht alle Kokereien Benzolgewinnungsanlagen besitzen, die aus Teer erzeugten um ein Vielfaches.

Nach umfangreichen Versuchen der Pariser Gasgesellschaft enthält 1 m^3 Steinkohlenleuchtgas etwa 30 *g* Benzol und 9 *g* Toluol und höhere Homologen; nach den Versuchen BUNTEs geben 100 *kg* Kohle (entsprechend etwa 30 m^3 Leuchtgas) 0,94% Benzol und 0,31% Toluol, in summa 1,25% Benzole, d. i. faktisch 15–20mal so viel als in dem aus derselben Menge Steinkohle gleichzeitig gebildeten Teer vorhanden ist.

Das Koksofengas scheint infolge der Verschiedenheit der zur Verarbeitung kommenden Kohlen, der Verkokungstemperatur u. s. w. ärmer an Benzol zu sein als das Leuchtgas, doch ist der Unterschied nicht allzu bedeutend. Nach LURMANN (*Stahl u. Eisen* **1892,** 191) werden zwischen 3 und 7 *kg* Benzol auf die Tonne eingesetzter trockener Kohle ausgebracht. Die Zahlen, die man von den einzelnen Zechen angegeben findet, schwanken außerordentlich. Nach HAARMANN, „Über die Nebenproduktenindustrie der Steinkohle" betrug im Jahre 1900 bei den westfälischen Benzolfabriken das durchschnittliche Ausbringen 0,4% Benzol und 0,09% Toluol Die Ausbeute der Saarkokereien wird auf 0,9–1% angegeben Nach den Angaben verschiedener westfälischer Bergwerksgesellschaften wurden 0,70–1,45% Benzole gewonnen. STILL gibt 0,75% Ausbeute an Benzol, Toluol, Xylol und Lösungsbenzol in versandfähiger Handelsware an.

Die Gewinnung des Rohbenzols aus den Kokereigasen geschieht nach Verfahren bzw mit Apparaturen, die von den Firmen FRANZ BRUNCK, DR. C. OTTO & CO., H. HIRZEL, CARL STILL, H. KOPPERS u. a spezialisiert worden und ausführlich unter Kokerei beschrieben sind. Dem vom Teer und Ammoniak befreiten und gekühlten Gase der Koksöfen wird in Benzolwaschern mittels Teeröls das Benzol entzogen. Das entbenzolte Gas wird schließlich unter den Koksöfen, eventuelle Überschüsse unter den Dampfkesseln oder auch in Motoren verbrannt, aber auch in neuerer Zeit in immer steigendem Maße als Leuchtgas an Städte und Gemeinden abgegeben bzw. durch Kompression und Tiefkühlung in seine Bestandteile zerlegt (s. Ammoniak synthet, Bd. I, 377).

Die Benzolwascher bestehen wie die Ammoniakwascher aus schmiedeeisernen Zylindern von etwa 3 *m* Durchmesser und 10–15 *m* Höhe und sind mit kreuzweise geschichteten Holzhorden gefüllt, über die das Absorptionsmittel, ein Teeröl von bestimmten Eigenschaften, in dünnen Strahlen herabrieselt. Dieses sog. Waschöl siedet meist zu 90% von 200–300° und soll möglichst wenig Naphthalin und Phenole enthalten Statt der Hordenwäscher verwendet man auch Glockenwäscher oder kombiniert beide Systeme. Gewöhnlich werden 3 Wascher hintereinander geschaltet, die das Gas von unten nach oben, dem Öl entgegen, also im Gegenstromprinzip nacheinander durchströmt. Das vom ersten Wäscher abtropfende Öl kommt auf den zweiten und von diesem auf den dritten, während das Gas zuerst durch Wascher 3 und dann durch 2 und 1 streicht. Es ist zweckmäßig, die Temperatur

so niedrig wie möglich — höchstens auf 25° — zu halten Man kann dann bis 90% des im Gas enthaltenen Benzols gewinnen Das Waschöl, welches im Maximum 10% Rohbenzol aufgenommen hat, wird nun im kontinuierlichen Betriebe vom Benzol befreit, indem man es in einen Kolonnenapparat von oben einführt, über die Kolonne herabrieseln und direkten Dampf entgegenströmen läßt, der das Benzol nach oben abtreibt und einem absteigenden Kühler zuführt, während das entbenzolte Waschol zunächst in einem Wärmeaustauschapparat zum Anwärmen von benzolhaltigem Öl benutzt wird und dann einem Reservoir zuläuft, von dem aus es den Kreislauf in den Waschern von neuem beginnt. Das Waschol kann etwa 20mal benutzt werden, ehe es durch Verpechung ungeeignet wird Neuerdings nimmt man die Befreiung des gebrauchten Waschols vom Benzol auch im Vakuum vor (F. RASCHIG, *Ztschr angew. Chem.* **40**, 1089 [1927]).

Das so gewonnene Rohbenzol stellt ein Gemisch von Benzol, Toluol, Xylol, hoheren Homologen, etwas Naphthalin und einer Anzahl ungesättigter Verbindungen vor und wird meist in den Zechen und den Teerdestillationen auf Halb- und Reinfabrikate weiterverarbeitet.

Die Gewinnung des Benzols aus Teer — Gasanstalts- und Kokereiteer — erfolgt in der Weise, daß die erste Teerfraktion, das Leichtöl, zuerst durch eine ziemlich rohe Kolonnendestillation in Leichtbenzol, Schwerbenzol und Carbolöl zerlegt wird. Das Leichtbenzol wird dann, ganz analog dem aus Leuchtgas gewonnenen, in großen eisernen Wäschern, d. s. mit Rührwerk versehene zylindrische Gefaße mit konischem Boden, durch Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,1 von Phenolen, den sog. sauren Ölen, und dann in ebensolchen, aber verbleiten Apparaten durch Schwefelsaure vom *spez. Gew.* 1,3 von Pyridinbasen befreit. Hierauf folgt nach dem Vortrocknen mit 1% Schwefelsaure von 60° *Bé* eine Wäsche mit etwa 2% Schwefelsäure von 66° *Bé*, die ein- oder mehrmal wiederholt wird, bis eine abdestillierte Probe zufriedenstellende Brom- und Schwefelsäurereaktion (vgl u) zeigt. Durch die Wäsche mit *konz.* Schwefelsäure werden die ungesättigten Verbindungen, wie Cyclopentadien, Hexen, Hepten, die Hydrobenzole und ein Teil des Thiophens entfernt. Das so gereinigte Benzol wird nun in Blasen, die mit gut wirkenden Kolonnen versehen sind, weiter fraktioniert. Gewohnlich verfährt man aber so, daß man schon nach der Entfernung der sauren Öle und Basen eine Fraktionierung in Rohbenzol I, hauptsächlich Benzol enthaltend, Rohbenzol II, hauptsächlich Toluol enthaltend, und Rohbenzol III, vorwiegend aus Xylol bestehend, durchführt und nun erst die einzelnen Rohbenzole mit *konz.* Schwefelsäure reinigt Das gewaschene Rohbenzol I wird nun in schmiedeeisernen, stehenden oder liegenden, mit Dampfschlange beheizten Blasen, die hohe Kolonnen — meist Glockenkolonnen — tragen, einer scharfen Fraktionierung unterworfen und liefert, wenn gut gewaschen war, unmittelbar 80/81er Reinbenzol und 90er Handelsbenzol. Vielfach wird auch das Reinbenzol aus 90er Handelsbenzol nach nochmaliger Schwefelsaurewasche durch Fraktionierung hergestellt.

Dieses sog Reinbenzol des Handels, auch 80/81er Benzol (da es zwischen 80 und 81° siedet) oder Krystallbenzol (da es bei 0° zu Krystallen erstarrt) genannt, besitzt D^{15} von durchschnittlich 0,883—0,885, einen *Schmelzp* von 5° und einen Kp_{760} um 80,1°.

Nach den Normen des BENZOLVERBANDES sollen von Reinbenzol 90% innerhalb 0,6° und 95% innerhalb 0,8° ubergehen, die Schwefelsäurereaktion soll fast farblos sein (0,3 *g* $K_2Cr_2O_7$ auf 1 *l* Schwefelsaure, 60° *Bé* entsprechend), und von Brom sollen pro 100 cm^3 Benzol nur 0,4—0,5 *g* verbraucht werden, vgl u. Es gehen beispielsweise bei 760 *mm* uber:

von 79,6—79,7 = 3% von 79,6—79,9 = 10% von 79,6—80,1 = 68% von 79,6—80,3 = 95%
„ 79,6—79,8 = 7% „ 79,6—80,0 = 12% „ 79,6—80,2 = 90%

Das 80/81er Benzol enthalt noch Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Spuren Toluol und Paraffine Die Menge des Thiophens soll nach V MEYER (*B* **16**, 1465) 0,5% betragen. Dies ist indessen im allgemeinen zu hoch gegriffen, da V. MEYER das Thiophen aus dem Schwefelgehalt des Benzols

berechnete, offenbar aber nicht den Schwefelkohlenstoffgehalt berücksichtigte. Im allgemeinen dürfte 0,15% dem durchschnittlichen Gehalt entsprechen Für manche Verwendungen in der Farbstoffindustrie ist der Thiophengehalt störend und muß beseitigt werden

Der bei der Destillation des Benzols anfallende Vorlauf, der Thiophen, Alkohole, Kohlenwasserstoffe enthält, wurde von der *I G* (*D. R P* 435 713) als Schädlingsbekämpfungsmittel vorgeschlagen

Thiophenfreies Benzol ist in beschränktem Maße Handelsartikel. Man gewinnt es aus gewöhnlichem Benzol durch wiederholte intensive Wäsche mit 3% 66er oder 2% rauchender Schwefelsäure, welche zuerst das etwas reaktionsfähigere Thiophen angreift Auch durch Erwärmen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (*D. R. P* 79505 sowie F. HEUSSLER, *Ztschr angew. Chem.* **1896**, 318), ferner durch Behandeln mit Schwefelsäure und Formaldehyd bzw Acetaldehyd (*BASF, D. R P* 211 239) und schließlich durch amalgamierte Metalle (BENZOLVERBAND, G. M. B H, Bochum, *D R. P* 436 944) läßt sich das Thiophen aus dem Rohbenzol abscheiden. Nach dem *F. P.* 624 450 der *I G* kann die Reinigung auch derart vorgenommen werden, daß man das Rohbenzol in einem Wasserstoffstrom bei 460° und 200 *Atm* Druck über schwefelfeste Kontaktmassen, die z. B aus MO_3 und ZnO bestehen, in ein mit Aluminium ausgekleidetes Hochdruckgefäß leitet Als Nebenprodukt entstehen Kohlenwasserstoffe von niedrigem *Kp*

Die Menge des im 80/81er Benzol vorhandenen Schwefelkohlenstoffs beträgt im Durchschnitt 0,1 – 0,2% Da sich der Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak zu Rhodanammonium und Schwefelammonium und mit alkoholischem Kali zu xanthogensaurem Kalium umsetzt, so kann man eine dieser beiden Reaktionen zu seiner Entfernung aus dem Benzol verwenden. Das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff im Benzol ist verhältnismäßig noch wenig bekannt und für die meisten Anwendungen auch völlig gleichgültig, nur bei gewissen analytischen Bestimmungen muß man darauf Rücksicht nehmen

Benzol ist also nicht leicht absolut chemisch rein zu gewinnen, wenngleich seine Eigenschaft, bei 0° zu erstarren, ein Mittel an die Hand gibt, es auch auf anderem Wege als durch Fraktionierung und durch Chemikalien zu reinigen.

Eigenschaften. Benzol ist farblos und bleibt, wenn es gut gewaschen ist, auch bei langem Lagern farblos. Es ist sehr dünnflüssig, von eigenartigem Geruch und von brennendem Geschmack. D_{15} 0,87868, Kp_{760} 80,18° Das erstarrte Benzol schmilzt bei 5,4°, sein Flammpunkt liegt bei –8°. Es brennt mit stark rußender Flamme Mit Luft kann Benzoldampf explosible Gemische bilden. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering, 1000 *cm*³ Wasser lösen 0,82 *cm*³ Benzol; Benzol löst umgekehrt auch etwas Wasser, bei 18° 0,05%; 1000 *cm*³ Benzol lösen 2,11 *cm*³ Wasser Es ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk und eine große Reihe organischer Körper.

Benzol wirkt, in größerer Menge eingeatmet, anästhesierend und betäubend und kann unter Umständen den Tod herbeiführen; vgl. RAMBOUSEK, „Über die toxischen Wirkungen des Benzols", Concordia, Zeitschrift für Volkswohlfahrt, **1910**, 448. Es verwandelt sich im tierischen Organismus in Phenol bzw. in die daraus entstehende Phenylschwefelsäure bzw Muconsäure Benzol ist hitzebeständig bis 400° und hält somit die höchsten Temperaturen aus, die organische Körper vertragen Beim Durchleiten durch glühende Röhren bildet es Diphenyl, Triphenylen und andere Kohlenwasserstoffe (BERTHELOT, *Jahrber. Chem.* **1856**, 540, G SCHULTZ, *A* **174**, 201 [1874]; A BEHR und W. A VAN DORP, *B* **6**, 753 [1873], E SCHMIDT, *B.* **7**, 1365 [1874], H SCHMIDT und G. SCHULTZ, *A.* **203**, 118 [1880]) Mit Äthylen durch glühende Röhren geleitet, bildet es nach BERTHELOT Styrol, Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen u s. w. Über die Einwirkung der Halogene, der Schwefel- und Salpetersäure sowie über die Hydrierung des Benzols s. Benzolabkömmlinge

Gegenüber Oxydationsmitteln verhält sich das Benzol ziemlich indifferent, Sauerstoff scheint etwas darauf einzuwirken, Ozon bildet das außerordentlich explosive Ozobenzol (C HARRIES und V. WEIS, *B.* 37, 3431 [1904]) Beim Überleiten eines Gemisches von Benzol und Luft über erhitztes Vanadiumoxyd entstehen Fumar- und Maleinsäure (J. M. WEISS und C R DOWNS, *Journ. Ind. engin. Chem* **12**, 228 [1920]; s auch *A. P* 1 318 631 bis 1 318 633).

Benzol bildet auch eine Pikrinsäureverbindung, die aber sehr unbeständig ist.

Zur **Analyse** des Reinbenzols, der verschiedenen Handelsbenzole und des Rohbenzols benutzt man in erster Linie die Destillation, d h man führt eine Bestimmung der Siedegrenzen nach genau normierten, von Herstellern und Verbrauchern anerkannten Grundsätzen aus

Als Siedegefäß (Abb 112) dient eine einteilige, aus 0,6–0,7 *mm* starkem Kupferblech getriebene Kugelblase von etwa 150 cm^3 Inhalt. Sie besitzt einen Durchmesser von 66 *mm*, eine Halsweite von unten 20, oben 22 *mm* Durchmesser im Lichten und eine Halshohe von 25 *mm*. Auf diese Blase wird unter Vermittlung eines durchbohrten Korkes ein Kugel-T-Stuck von etwa 150 *mm* Länge, 14 *mm* lichtem Durchmesser und 30 *mm* Kugeldurchmesser mit einem 8 *mm* im Lichten starken Abflußrohr, das 10 *mm* uber der Kugel fast rechtwinklig abzweigt, aufgesetzt Zur Erhitzung der Blase wird ein gewöhnlicher, blau brennender Bunsenbrenner von 7 *mm* Durchmesser mit gut regulierbarem Hahn verwendet. Dieser Brenner steht in einem kleinen Ofen aus Eisenblech, der 10 *mm* vom oberen Rande mit vier runden Offnungen zum Austritt der Verbrennungsgase und mit einer Asbestplatte, die ein kreisrundes Loch von 50 *mm* Durchmesser trägt, versehen ist In diesen Ausschnitt wird die Kupferblase gesetzt. Mit dem T-Stück ist durch einen Kork ein LIEBIGscher Kühler von 800 *mm* Lange derart verbunden, daß sein unteres Ende 100 *mm* tiefer liegt als das obere. Am unteren Ende des Kuhlers befindet sich ein gekrümmter, schräg abgeschnittener Vorstoß, von dem die Flüssigkeit in einen graduierten Zylinder gelangt. Die Blase wird mit 100 cm^3 gefullt und die Destillation so geleitet, daß in der Minute 5 cm^3 (2 Tropfen in der Sekunde) ubergehen. Als Anfang der Destillation notiert man den Punkt, wenn der erste Tropfen vom unteren Ende des Kuhlers abfällt. Die Destillation ist beendet, wenn 90 bzw. bei Reinprodukten 95 cm^3 im vorgelegten Meßzylinder angesammelt sind. Das Thermometer soll aus dünnem Glase und nicht stärker als 7 *mm* sein. Seine Kugel muß sich in der Mitte der Kugel des T-Stückes befinden. Am zweckmaßigsten verwendet man Thermometer mit einstellbarer Skala, bei deren Gebrauch der jeweilige Barometerstand, der sonst von großem Einflusse auf die Destillationswerte ist, nicht berücksichtigt zu werden braucht Das Thermometer wird vor jedem Versuch mit einem gleichen Apparat dermaßen eingestellt, daß man 100 cm^3 reines Wasser zur Destillation bringt und den 100-Teilstrich auf die Spitze des Quecksilberfadens einstellt, wenn 60 cm^3 uberdestilliert sind

Abb. 112.

Man kann auch ein gewöhnliches, mit einem Normalinstrument verglichenes Thermometer verwenden, muß dann aber den Barometerstand angeben. Die Beziehungen, die zwischen den bei

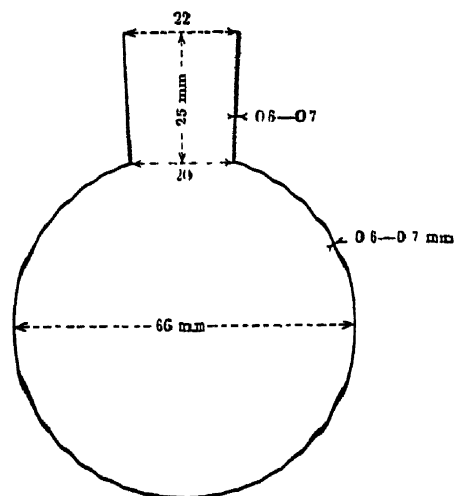
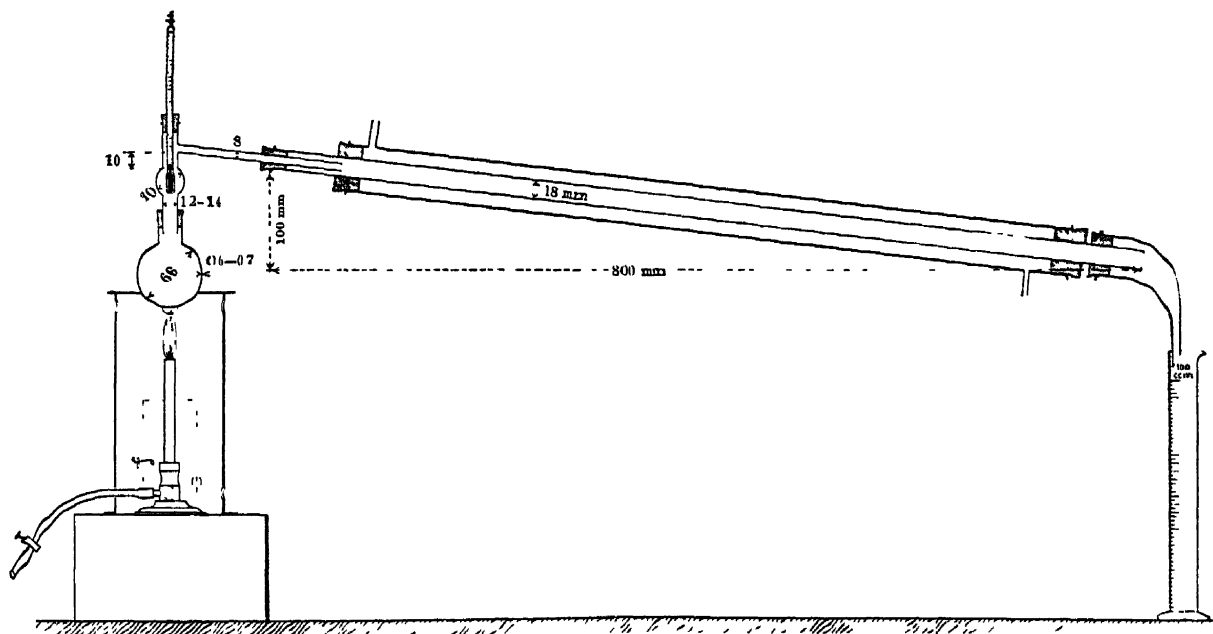



Abb 113.

verschiedenen Barometerstanden vorgenommenen Destillationen herrschen, sind von A LENDERS (*Chemische Ind* **12**, 169 [1889]) in Gestalt von Korrekturfaktoren festgelegt worden Die Thermometer sind in halbe Grade, fur Analysen von Reinprodukten in Zehntelgrade geteilt

Vorstehende Abb 113 zeigt den gesamten Destillationsapparat

Fur die Bewertung der Reinprodukte und auch der meisten Handelsprodukte durch Destillation ist im allgemeinen diese Siedepunktsbestimmung ausreichend Es wird bei ihr nicht nur der Anfangs- und der Endpunkt der Destillation, an dem 90 bzw. 95% ubergegangen sind, notiert, sondern von Zehntel- zu Zehntelgrad abgelesen Am besten werden die Ergebnisse in Gestalt von Kurven niedergelegt

Für Betriebsbewertungen führt man Fraktionierungen größerer Mengen – von 1 *kg* – aus Kupferblasen mittels Kolonnen aus, wobei sonst dieselben Bedingungen eingehalten werden wie bei den Siedepunktsbestimmungen.

Außer der Siedeanalyse kommen bei der Analyse von Benzolen noch folgende Bestimmungen in Betracht: Feststellung des *spez. Gew.*, Bromtitration, Schwefelsäuretest, Naphthalingehalt und ev. Prüfung auf Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Paraffine.

Die Bromtitration wird, wie folgt, ausgeführt. Man mißt mittels einer Pipette 5 cm^3 Benzol in einen Glasstöpselzylinder von etwa 50 cm^3, fügt 10 cm^3 20%ige Schwefelsäure hinzu und dann schnell aus einer Bürette so viel $n/_{10}$-Kaliumbromid-bromatlösung (9,9167 g KBr + 2,7833 g $KBrO_3$), wie nach 5' langem Schütteln verbraucht wird. Der Endpunkt der Titration ist dann erreicht, wenn das Benzol nach 15 bzw. 5' langem Stehen noch deutlich orangegelb gefärbt bleibt und ein Tropfen desselben auf frisch hergestelltem angefeuchteten Jodkaliumstärkepapier sofort einen dunkelblauen Fleck hervorruft. Man macht zunächst eine Vorprobe und dann zwei exakte Versuche. Der Verbrauch an Brom (1 cm^3 = 0,008 g Br) für 100 cm^3 Benzol wird direkt angegeben. 100 cm^3 Reinbenzol des Handels verbrauchen im allgemeinen weniger als 1 g Brom, meist weniger als 0,4 g.

Zur Bestimmung des Schwefelsäuretests verfährt man folgendermaßen. Man schüttelt 5 cm^3 des Benzols in einem Glasstöpselzylinder von etwa 15 cm^3 Inhalt mit 5 cm^3 *konz.* Schwefelsäure 5' lang kräftig durch, laßt 2' lang stehen und vergleicht dann die Farbe der Schwefelsäure mit verschiedenen Typen einer Lösung von Kaliumbichromat in 50%iger reiner Schwefelsäure, die sich in gleichen Mengen in gleichen Zylindern wie die Probe befinden und auch mit 5 cm^3 reinsten Benzols überschichtet sind. Bei Reinbenzol bleibt die Schwefelsäure gewöhnlich fast farblos bzw. entspricht einer Lösung von 0,3 g $K_2Cr_2O_7$ auf 1 l Schwefelsäure.

Zur Naphthalinbestimmung werden 100 cm^3 des zu untersuchenden Benzols mit 300 cm^3 90%igem Methylalkohol destilliert, u. zw. so, daß in den 250 cm^3 fassenden Destillationskolben das Benzol mit 100 cm^3 Methylalkohol gefüllt wird. Mittels eines Tropftrichters läßt man bei Beginn der Destillation die restlichen 200 cm^3 Methylalkohol in den Kolben hineintropfen. Das Hineintropfen wird nach dem Destillationsgang geregelt. Nachdem die Gesamtmenge des Methylalkohols sich in dem Destillationskolben befindet, wird die Destillation abgebrochen, wenn sich in der Vorlage (Meßzylinder) 340 cm^3 Destillat befinden. Der jetzt noch in dem Destillationskolben befindliche Rest, bestehend aus einer Mischung von wässerigem Methylalkohol und Naphthalin, wird in ein Becherglas überführt, das Naphthalin mit etwa der 2fachen Menge destillierten Wassers gefällt, etwa $1/4^h$ in Eiswasser gekühlt und zwecks guten Auskrystallisierens des Naphthalins 2^h oder länger bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Naphthalin wird dann an der Nutsche abgesaugt, auf einem Tonteller getrocknet und gewogen. Der Gehalt an tatsächlich vorhandenem Naphthalin ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Im Benzol tatsächlich enthalten g	Gefunden in 100 cm^3 Benzol g	Im Benzol tatsächlich enthalten g	Gefunden in 100 cm^3 Benzol g
0,1	0,012	0,6	0,33
0,2	0,06	0,7	0,42
0,3	0,11	0,8	0,51
0,4	0,18	0,9	0,58
0,5	0,25	1,0	0,65

Den Gehalt des Benzols an Thiophen kann man auf titrimetrischem Wege nach G. DENIGÈS (*Bull. Soc. chim. France* [3] **15**, 1064 [1897] und *Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 628, 781 [1895]) bestimmen, indem man die Eigenschaft des Thiophens, sich an Mercurisulfat zu addieren, zu Hilfe nimmt (vgl. auch O. DIMROTH, *B.* **32**, 758 [1899]). Nach C. SCHWALBE (*Chem.-Ztg.* **29**, 895 [1905]) sollen auch thiophenfreie Benzole bei der Untersuchung nach DENIGÈS Fällungen geben, ebenso sollen beim Arbeiten nach DIMROTH zu hohe Werte erhalten werden. SCHWALBE schlägt daher colorimetrischen Vergleich mit synthetischen Lösungen von reinem Thiophen in reinem Benzol vor. Gewöhnlich prüft man nur qualitativ auf Thiophen durch die Indopheninreaktion (Isatin und Schwefelsäure) oder mit der LIEBERMANNschen Reaktion (salpetrigsäurehaltige, *konz.* Schwefelsäure, *B.* **16**, 1473 [1883] und *B.* **20**, 3231 [1887]). Die erstere Reaktion ist wesentlich schärfer (vgl. C. SCHWALBE, *B.* **37**, 324 [1904] und C. LIEBERMANN u. PLEUS, *B.* **37**, 2461 [1904]).

Den Gehalt des Benzols an Schwefelkohlenstoff bestimmt man durch Titration mittels Kupfersulfats, nachdem man denselben mit alkoholischem Kali in Xanthogenat umgesetzt hat. Paraffine bestimmt man durch Sulfurieren des Benzols.

Verwendung. Benzol findet eine sehr vielseitige Anwendung in der chemischen und in anderen Industrien. In ersterer wird es als 80/81er Benzol im größten Maßstabe auf Mono- und m-Dinitrobenzol verarbeitet, welche als solche in der Sprengstoffindustrie (Sekurit, Roburit) benutzt oder aber in der Hauptmenge zu Anilin bzw. m-Nitranilin und m-Phenylendiamin reduziert werden und wichtige Ausgangsmaterialien für unzählige Farbstoffe, Riechstoffe und Sprengstoffe, für pharmazeutische und photographische Präparate vorstellen. Weiter werden aus Benzol Chlorbenzol und die Mono- und Disulfosäure hergestellt, von denen die erstere, soweit es die Marktlage gestattet, auf Phenol, die letztere auf Resorcin verarbeitet wird.

Das Benzol dient ferner als Löse- und Extraktionsmittel in der Linoleum- und Lackindustrie, in Gummifabriken, in Knochenentfettungsanlagen, Wachsextrak-

tionen, chemischen Wäschereien u. s. w. Auch höher siedende Benzole, z. B. Losungsbenzol, werden zu diesen Zwecken viel verwendet.

Die Bedeutung des Benzols als Motorenbetriebsstoff überragt heute die seiner anderen Verwendungszwecke ganz außerordentlich. Seine Verwendung für Explosionsmotoren hat einen derartigen Aufschwung genommen, daß in den letzten Jahren rund 75 % des aus deutscher Erzeugung auf den Markt gekommenen Benzols fur motorische Zwecke verwendet wurden Man hat erkannt, daß Benzol als Autokraftstoff dem Benzin überlegen ist; insbesondere für die heutigen Hochleistungsmotoren ist Benzol infolge seiner Kompressionsfestigkeit der gegebene Kraftstoff. Der BENZOLVERBAND hat in systematischer Arbeit die motorischen Eigenschaften erforscht und bringt die beste Zusammensetzung als „B.-V-Benzol" genormt in den Handel (s auch Motortreibmittel)

Ferner dient das Benzol als Carburiermittel für Wassergas und unter Umständen noch für Steinkohlengas, zur Erzeugung von Luftgas (Aerogengas, Benoidgas), welches nichts anderes als mit Benzol carburierte Luft ist, und als Brennstoff für besonders konstruierte Lampen, Denayrouze-Lampe, Benzollampe der FERNHOLZ-LICHT-GESELLSCHAFT Auch zur autogenen Metallbearbeitung (Schweißen und Schneiden) wird Benzol an Stelle von Acetylen benutzt.

Preise, Statistik. Der Benzolmarkt hat im Laufe der Jahre die verschiedensten Situationen durchgemacht Einerseits sind, hervorgerufen durch den Aufschwung der Anilinfarbenfabrikation und gleichzeitigen Mangel an Benzol, zuzeiten unglaublich hohe Preise bewilligt worden, andererseits hat die außerordentliche Produktionssteigerung, die durch die Inbetriebsetzung einer großen Anzahl von Kokereibenzolanlagen eintrat, vorübergehend Verhaltnisse gezeitigt, die einen Nutzen fur die Benzolproduzenten uberhaupt kaum mehr ließen und den Anlaß gaben, nach neuen Absatzquellen zu suchen Das Benzol bildet geradezu ein klassisches Beispiel, wie bei eintretendem Bedarf die chemische Industrie neue Mittel und Wege zur Gewinnung eines Materials findet und andererseits bei Uberfluß auch neue Absatzmoglichkeiten schafft. Die Verhaltnisse vor Ausbruch des Weltkrieges werden durch folgende Ziffern gekennzeichnet:

Es betrug die deutsche Benzolproduktion

im Jahre 1890	4000–5000 *t*
„ „ 1896	etwa 7000 *t*, u zw 4000 *t* aus Kokereigasen und 3000 *t* aus Gasanstalts- und Kokereiteer
„ „ 1901	etwa 28000 *t*
„ „ 1904	etwa 40000 *t*, u. zw 34000 *t* aus Kokereigasen, 2000 aus Gasteer und 4000 aus Kokereiteer
„ „ 1908	etwa 90000 *t*, u zw 80000 *t* aus Kokereigasen, 10000 aus Gas- und Kokereiteer.

Die Preise des Benzols waren nach F FRANK, (*Chemische Ind.* 24, 237 [1901])

Im Jahre	M pro *dz*	Im Jahre	M pro *dz*	Im Jahre	M pro *dz*
1885	50– 90	1895	25– 60	1898	etwa 25
1890	100–125	1896	50–120	1899	„ 20
1892	40– 60	1897	etwa 65	1900	„ 20

Bis zum Jahre 1905 nahmen sie dann eine etwas steigende, von 1905 an aber eine noch weiter fallende Tendenz an

Nach den Angaben der DEUTSCHEN BENZOLVEREINIGUNG G m b H (jetzt BENZOLVERBAND) (vgl auch LUNGE-KÖHLER, „Industrie des Steinkohlenteers") waren die in den letzten Jahren vor dem Kriege fur Benzol gezahlten Preise die folgenden

	Reinbenzol M	90er Benzol M		Reinbenzol M	90er Benzol M
1906	24,60	18,60	1910	20,55	14,55
1907	25,18	19,18	1911	–	20,00
1908	24,26	18,26	1912	–	25,00
1909	20,55	14,55	1913	–	23,00

Der Krieg und die Nachkriegszeit zeitigten auch auf dem Benzolmarkt anormale Verhaltnisse, da eine regulare Preisbildung fur Benzol durch die Zwangsbewirtschaftung gewaltsam unterdruckt wurde. Mit Eintritt stabiler Verhaltnisse im deutschen Wirtschaftsleben stellte es sich heraus, daß der Wert des Benzols gegenuber der Vorkriegszeit um ein Betrachtliches gestiegen war. Der Grundpreis für Motorenbenzol ab Wanne betrug im Durchschnitt des Jahres 1924 etwa RM 36,70 je 100 *kg* Es zeigte sich in der Folge, daß die Preissteigerung des Benzols nicht allein auf der Ausschaltung des Benzinwettbewerbes wahrend des Krieges beruhte, denn der Durchschnittspreis fur Motorenbenzol stieg im Jahre 1925 auf RM 42,75 und im Jahre 1926 sogar auf RM 46,– je 100 *kg*. Diese Preissteigerung war in Wirklichkeit eine Wertsteigerung, herbeigeführt durch erhebliche Verbesserungen

und Verfeinerungen sowie durch die Normung des Motorenbenzols zu einem Kraftstoff, dessen Überlegenheit nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der Praxis immer deutlicher zutage trat. So ist ein dauerndes Anwachsen des Mehrwertes des Benzols gegenüber dem Benzin zu beobachten Während die Benzolpreise im größten Teil des Jahres 1924 noch unter den Benzinpreisen liegen, erheben sie sich im November desselben Jahres darüber, um ihren Vorsprung nicht wieder abzugeben. Seit September 1925 hielt sich der Benzolpreis ein ganzes Jahr lang sogar durchschnittlich 23,6% über dem Benzinpreis. Die entsprechende Ziffer für Dezember 1926 ist 18,9%, bezogen auf 100 *kg*

Die Benzolerzeugung im Inland hat sich beträchtlich erhöht Es wurden in Deutschland schätzungsweise produziert: Im Jahre 1924 180000 *t*, 1925 230000 *t*, 1926 230000 *t* Diese Mengen wurden vom deutschen Markt bequem aufgenommen, da sich der Kraftstoffverbrauch infolge der wachsenden Bedeutung des Automobilismus nach dem Kriege wesentlich erhöht hat. Es konnten sogar noch beträchtliche Mengen ausländischer Benzole eingeführt werden, u. zw im Jahre 1924 27350 *t*, 1925 28700 *t*, 1926 42000 *t*

Literatur: P WALDEN, 100 Jahre Benzol (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 125 [1926])

Mallison (*M. Weger*)

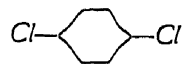
Benzolabkömmlinge. Im folgenden sollen die einfachsten, in der Technik angewendeten Benzolabkömmlinge beschrieben werden. Besonders wichtig sind die Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate.

Halogenbenzole.

Chlorbenzol, C_6H_5Cl, wird technisch ausschließlich durch Chlorierung von Benzol bei Gegenwart eines Katalysators hergestellt. Als solcher dient wasserfreies Eisenchlorid oder metallisches, fein gepulvertes Eisen. Wenngleich man stets einen Überschuß an Kohlenwasserstoff in Arbeit nimmt, kann man doch die Entstehung höher chlorierter Produkte, namentlich von p-Dichlorbenzol, o-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol nicht verhindern. In ein heißes Gemisch von 60 *kg* Benzol und 1 *kg* Eisen leitet man so lange Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 20–21 *kg* beträgt. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser, wäscht das abgeschiedene Öl mit Kalkwasser oder Natronlauge, trocknet es sorgfältig und fraktioniert es. Ausbeute etwa 52 *kg* Chlorbenzol vom *Kp* 127–133° Aus der Fraktion 140–180° krystallisieren beim Abkühlen etwa 2 *kg* p-Dichlorbenzol aus.

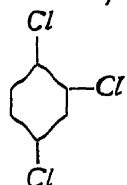
Dieses Verfahren leidet an den Übelständen, daß der Katalysator vor der Destillation zerstört werden muß und daß eine erhebliche Menge minderwertiger Nebenprodukte entsteht. Dies vermeidet die CHEM. FABRIK VORM FAHLBERG, LIST & Co., Salbke (*D. R. P.* 219242), zum Teil, indem sie das Reaktionsprodukt direkt im Vakuum abdestilliert und als Überträger ein Gemisch von Eisen und Eisenchlorid benutzt. Auf 300 *kg* Benzol braucht sie 1 *kg* Eisen, 1 *kg* Eisenchlorid und zunächst 156 *kg* Chlor. Der Vorlauf wird dann dem zurückbleibenden Katalysator, welcher an Wirksamkeit gewonnen hat, zugefügt und von neuem chloriert u. s. w. Man erhält im ganzen 335 *kg* Chlorbenzol, 24 *kg* reines p-Dichlorbenzol und 13 *kg* Dichlorbenzolgemisch, daneben 115 *kg* Salzsäuregas Der gesamte Chlorverbrauch beträgt 230 *kg* Über die Verwendung von Aluminiumchlorid als Chlorübertrager s. A. MOUNEYRAT und CH. POURET, *Compt. rend. Acad Sciences* **127**, 1026 [1898].

Chlorbenzol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Schmelzp.* –45°; Kp_{757} 132°, D^{20}_{4} 1,106, D^{15}_{15} 1,1125 Die Verbindung dient zur Herstellung von Chlornitrobenzolen und anderen Farbstoffzwischenprodukten. Sie kann durch Erhitzen mit Ammoniak bei Anwesenheit von Kupferverbindungen in Anilin übergeführt werden (*Agfa*, *D. R P.* 204951), jedoch hat das Verfahren kein technisches Interesse. Dagegen sind die Bemühungen, Chlorbenzol in Phenol (s. d) überzuführen, keineswegs aussichtslos

p-Dichlorbenzol krystallisiert aus dem über 140° siedenden Nachlauf des Chlorbenzols beim Abkühlen aus *Schmelzp.* 53°, *Kp* 173,7°, $D^{21,5}$ 1,526 Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol. Die *Agfa* empfiehlt es zum Vertilgen von Ungeziefer (Globol, *D R P.* 258405). In Amerika dient es hauptsächlich zur Vertilgung des Pfirsichbohrers, wofür 1925 etwa 5000 *t* gebraucht wurden (*Chem.-Ztg* **1927**, 636) Beim Erhitzen mit Ammoniak und Kupfersulfat als Katalysator liefert es glatt

Cl–⬡–Cl

p-Phenylendiamin (*Agfa, D R.P.* 202 170). Doch wird diese Reaktion technisch nicht ausgeführt. Bei der Nitrierung entsteht 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol.

Aus der Mutterlauge des p-Dichlorbenzols kann man leicht ein bei 175° siedendes Gemisch von etwa 75% o- und 25% p-Dichlorbenzol herausfraktionieren. Es wird von *Griesheim* als Lösungsmittel für Lacke, Harze und namentlich Gasschwefel (*Journ f Gasbel.* **52**, 137 [1909]) empfohlen, den es der Gasreinigungsmasse entzieht, ohne ihren Verkaufswert zu beeinträchtigen, und eignet sich auch zum Lösen hochschmelzender organischer Verbindungen (Anthrachinonderivate u.s.w.), zur Vertilgung der Psychodafliege (*Chem.-Ztg.* **1927**, 636) und als vorzügliches Reinigungsmittel für Metalle (*Ind. engin. Chem.* **19**, 1029 [1927]; *Chem.-Ztg.* **1927**, 796).

o-Dichlorbenzol erstarrt in reinem Zustande noch nicht bei −14°. *Kp* 179°; D^0 1,3254

1,2,4-Trichlorbenzol findet sich gleichfalls im Nachlauf des Chlorbenzols, aus dem es nach Entfernung des p-Dichlorbenzols herausfraktioniert wird *Schmelzp.* 17°; *Kp* 213°, D^{10} 1,5740. Es eignet sich seines höheren Siedepunktes wegen noch besser als die Dichlorbenzole zum Krystallisieren hochschmelzender Substanzen sowie als Lösungsmittel für Chlorierungszwecke an Stelle von Nitrobenzol.

Cl, Cl, Cl

Brombenzol, C_6H_5Br, wird durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges Benzol bei Anwesenheit eines Überträgers, wie Jod, Aluminiumchlorid, amalgamiertes Aluminium oder Eisen, dargestellt (A J. LEROY, *Bull. Soc chim. France* [2] 48, 211 [1887], J. B COHEN und H. D. DAKIN, *Journ chem. Soc. London* **75**, 894 [1899]; F ULLMANN, Org.-chem. Praktikum, 1908, 173) Zu einem Gemisch von 40 Tl Benzol und 1 Tl. fein gepulvertem Eisen laßt man unter Kühlung 80 Tl Brom zutropfen. Die Verbindung wird durch Destillation mit Wasserdampf und Fraktionierung gereinigt. *Schmelzp.* −30,5°, $Kp_{758,6}$ 156,6, D^{15}_{15} 1,4991 Sie findet keine technische Verwendung.

Jodbenzol, C_6H_5J. *Schmelzp* −28,5°; $Kp_{775,75}$ 188,36°, D^{15}_{15} 1,8401. Die Verbindung entsteht aus Anilin, indem man seine Aminogruppe durch Jod ersetzt (P. GRIESS, *Jahrber. Chem* **1866**, 447), oder durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzol bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid (W H. GREENE, *Bull. Soc chim. France* [2] **36**, 234 [1881]).

Nitroderivate des Benzols.

Von den Nitrierungsprodukten des Benzols sind Nitrobenzol und m-Dinitrobenzol von großter Wichtigkeit, während dem Trinitrobenzol nur geringe Bedeutung zukommt

Nitrobenzol,

Mirbanöl, $C_6H_5 \cdot NO_2$, wurde 1834 von E. MITSCHERLICH (*A.* **9**, 47; **12**, 305) entdeckt, von 1847 ab von MANSFIELD, der sich die Herstellung aus Steinkohlenteerbenzol patentieren ließ, in England und 1848 von COLLAS unter Mithilfe von PELOUZE in der Nähe von Paris technisch hergestellt. Es diente hauptsächlich unter dem Namen Mirbanöl an Stelle des natürlichen Bittermandelöls zum Parfümieren von Seifen u. s. w.

Zur Herstellung ließ man früher das Benzol in das Gemisch von Salpeter-Schwefel-Säure einlaufen, was aber haufig zu Nebenreaktionen Veranlassung gab, wahrend man heute umgekehrt verfährt und das Säuregemisch zum Benzol zufließen läßt (vgl Nitrierung)

Für die Gewinnung von Nitrobenzol dient Benzol, das innerhalb 0,2° übergehen muß. Die Fabriken stellen sich dieses gewohnlich selbst aus dem technischen 90er- oder 95er-Benzol durch fraktionierte Destillation her, wobei 93% innerhalb 0,2° übergehen sollen (s Benzol, Bd **II**, 260) Es soll ferner beim Abkühlen zu einer weißen krystallinischen Masse erstarren und weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrierbare Kohlenwasserstoffe enthalten Beim Schütteln mit 10% chemisch reiner Schwefelsäure darf sich letztere nur ganz schwach gelb farben.

Die Überführung des Benzols in Nitrobenzol wird in der Technik z. Z nicht in kontinuierlichen Apparaten ausgeführt. Man verfährt vielmehr derart, daß man den Apparat nach vollendeter Nitrierung leert und wieder frisch füllt. Die zur Nitrierung dienenden Apparate waren früher aus Steinzeug oder aus Gußeisen. Heute

werden sie meistens aus Schmiedeeisen hergestellt. Ihre Größe richtet sich nach der täglichen Produktion. Für 100 *kg* Benzol benötigt man Nitrierapparate von 400—500 *l* Fassungsraum. Jedoch sind in den letzten Jahren auch Apparate, in denen 1400 *kg* Benzol und mehr auf einmal nitriert werden, in Benutzung. Sie besitzen einen Rührer, eine Kühlvorrichtung und ein Thermometer. Der vertikale Rührer läuft auf Kugellagern und kann verschieden konstruiert sein. Früher benutzte man langsam laufende Rührer, die 40—60 Touren pro Minute machten, während heute sehr rasch laufende, sog. Propellerrührer, vielfach in Anwendung sind. Sie sind mit 2 Propellern versehen; der untere ist von einem gußeisernen Zylinder umgeben, dessen Boden mit breiten Löchern versehen ist, durch die die Flüssigkeit hindurchgetrieben wird, um innigste Mischung zu erzielen. Der Zylinder trägt ein gußeisernes Gitter, auf dem der wichtigste Teil des Apparates, die Kühlschlangen[1], ruhen. Es sind deren zwei, jede von 50 *mm* Durchmesser und 45,7 *m* Länge, eingebaut. Sie müssen aus völlig fehlerfreiem Blei hergestellt sein und täglich vor dem Gebrauch untersucht werden. An den Stellen, wo sie durch den Deckel ins Freie führen, müssen sie durch besondere Einrichtungen vor dem Angriff der Säuredämpfe geschützt werden. Das sehr lange Thermometer steckt in einer Metallhülse, die in die Flüssigkeit eintaucht.

Für 100 *kg* Benzol wird ein Säuregemisch von 110 *kg* Salpetersäure, *spez. Gew.* 1,44 (75%ig), und 170 *kg* Schwefelsäure, 66° *Bé* (95%ig), benötigt, das man zweckmäßig am Abend vorher bereitet und auf gewöhnliche Temperatur abkühlen läßt. Man läßt morgens das Benzol in den Nitrierapparat einlaufen, stellt das Rührwerk ein und reguliert den Zufluß der Nitriersäure derart, daß die Temperatur 30° nicht übersteigt und die Umsetzung in etwa 7—8^h beendigt ist, wobei man besonders im Anfang für kräftige Kühlung zu sorgen hat. Allmählich ist man, um die Apparate besser auszunutzen, dazu übergegangen, die Nitrierung in kürzerer Zeit (2^h) durchzuführen, indem man die Reaktionstemperatur auf 50° erhöhte.

Bei gut geleiteter Operation dürfen sich keine nitrosen Dämpfe entwickeln. Gegebenenfalls müssen sie durch besondere, mit den Nitrierapparaten und den Säuregefäßen verbundene Leitungen aus Steinzeug direkt ins Freie geleitet werden. Nachdem der Säurezufluß beendet ist, läßt man den Rührer noch einige Stunden gehen und entnimmt eine Probe, die sich beim Stehen alsbald in zwei Schichten trennt. Die obere soll ein *spez. Gew.* von 1,235 haben, während die untere nur noch 1% Salpetersäure enthält. Die Mengenverhältnisse sind derart gewählt, daß ein Überschuß von Benzol vorhanden ist. Hierdurch wird die Bildung von Dinitrobenzol völlig vermieden und die Salpetersäure fast ganz aufgebraucht. Der Prozeß, der in älteren Apparaten verlustreich war, verläuft jetzt fast völlig automatisch und der Theorie entsprechend. Seine Kontrolle vollführt man am besten durch Untersuchung der Abfallsäure, deren Salpetersäuregehalt man mit dem LUNGEschen Nitrometer bestimmt. Nach beendigter Umsetzung überläßt man das Ganze während 5^h der Ruhe, läßt die untere Säureschicht in den Montejus ab, von wo aus sie in die Schwefelsäurekonzentrationsanlage geleitet wird. Hiernach läßt man auch das rohe Nitrobenzol erst in den Druckkessel und von da aus in den Waschkessel. Hier wird es zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und hierauf wiederum mit Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Kessel gewaschen. Dann überläßt man das Ganze wieder einige Stunden sich selbst und trennt das Wasser vom Nitrobenzol in Florentinerflaschen. Das so erhaltene Nitrobenzol enthält noch Benzol, das durch Wasserdampf abgetrennt wird. Zuerst geht das bedeutend flüchtigere Benzol über. Die Destillation wird unterbrochen, wenn die Öltropfen rasch im Wasser untersinken. Das Destillat wird in bekannter Weise vom Wasser getrennt, das Benzol fraktioniert und zur weiteren Nitrierung verwendet. Das so gewonnene Nitrobenzol

---

[1] Außenkühlung, wie sie bei älteren Apparaten üblich war, gibt es jetzt nicht mehr. Sie ist völlig unzureichend.

ist für die meisten Verwendungszwecke rein genug Zu einer völligen Reinigung, für Parfümeriezwecke z. B., wird es zweckmäßig im Vakuum überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 154,5% vom angewendeten Benzol, während die Theorie 157,6% verlangt.

Die Abb. 114 zeigt eine Nitrieranlage, welche der gegebenen Beschreibung entspricht und ohne weiteres verständlich ist.

Die in größeren Fabriken gebräuchlichen Apparate fassen etwa 6 m^3 bei einer Höhe und einem Durchmesser von je 2 *m*. Sie sind von zylindrischer Form mit wenig gewolbtem Deckel und Boden. Letzterer ist mit einem Ablaufstutzen versehen und tragt in der Mitte ein Spurlager, in welchem die stehende Welle des Rührwerks läuft, welche oben außerhalb des Gefaßes in üblicher Weise angetrieben

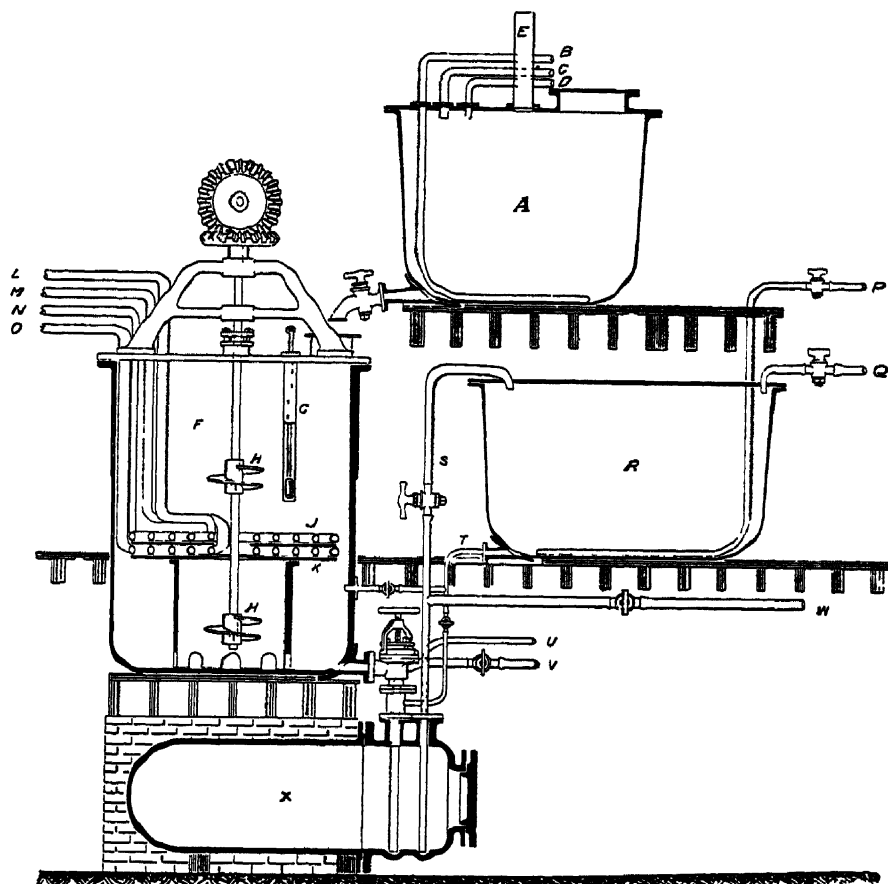



Abb 114 Nitrieranlage

A Mischsaurebehalter, *B* Druckluftrohr, *C* Einlaßrohr fur Schwefelsaure, *D* Einlaßrohr fur Salpetersaure; *E* Ablaßrohr fur die Sauredampfe, *F* Nitrierapparat, *G* Thermometer, *H* Propeller, *I* Kuhlschlangen, *K* Stutzgitter, *L* und *M* Ausflußrohr fur Kuhlwasser, *N* und *O* Zuflußrohr fur Kuhlwasser, *P* Druckluftrohr, *Q* Wasserzuflußrohr, *R* Nitrobenzolwaschgefaß, *S* Steigrohr, *T* Nitrobenzolleitung, *U* Druckluftrohr, *V* Rohr fur die Abfallsaure, *W* Leitung zum Nitrobenzoltank; *X* Montejus

wird. Auf dem Deckel befindet sich außer den beiden Stutzen, die fur den Einlauf von Benzol und Nitriersaure bestimmt sind, ein weiterer von 0,24 *m* Durchmesser, durch den nitrose Gase in ein Steinzeugrohr entweichen können Dieses mundet in einen mit Wasser berieselten und mit Koks beschickten Turm behufs Aufnahme der nitrosen Gase. Der Apparat wird mit 1600 *kg* Benzol beschickt. In nur 2^h kann man die gesamte Mischsäure – 1900 *kg* Salpetersäure und 2700 *kg* Schwefelsäure – zulaufen lassen, wenn man die Temperatur auf 50°, höchstens 55°, hält Sie soll dann, während man das Ruhrwerk noch einige Zeit laufen läßt, nicht unter 50° sinken, was durch Regelung der Kühlung leicht zu bewerkstelligen ist (*Chemische Ind* **37**, 149 [1914]). Durch Anbringung zwangläufiger Hähne verhindert man, daß

der Säurehahn geöffnet werden kann, bevor das Rührwerk und die Kühlung angestellt ist, da sonst eine plötzlich eintretende heftige Reaktion zu Explosionen führen könnte.

Es ist klar, daß beim Defektwerden der Kühlschlangen der ganze Apparat außer Betrieb gesetzt werden muß. Diesen schwerwiegenden Übelstand vermeidet das EISENWERK KAISERSLAUTERN (*D. R. P.* 244 267) dadurch, daß es sackförmige Rohre ohne Schrauben und Dichtungen und leicht auswechselbar im Innern des Gefäßes anordnet. Durch diese Einrichtung kann die Kühloberfläche beliebig vergrößert und das Auswechseln der Rohre ohne Betriebsstörung vorgenommen werden. Die zur Kühlung des Reaktionsgemisches dienenden Sackrohre *a* und *b* (Abb. 115) werden direkt von oben eingeführt und können nach Belieben lose bleiben oder mit dem Gefäß verschraubt werden. Ihr Querschnitt kann rund oder sternförmig gestaltet sein. Jedes Sackrohr hat eigene Zuführung des Kühlwassers. Letzteres wird von Zeit zu Zeit mit einem Indicator auf Säuregehalt geprüft, so daß

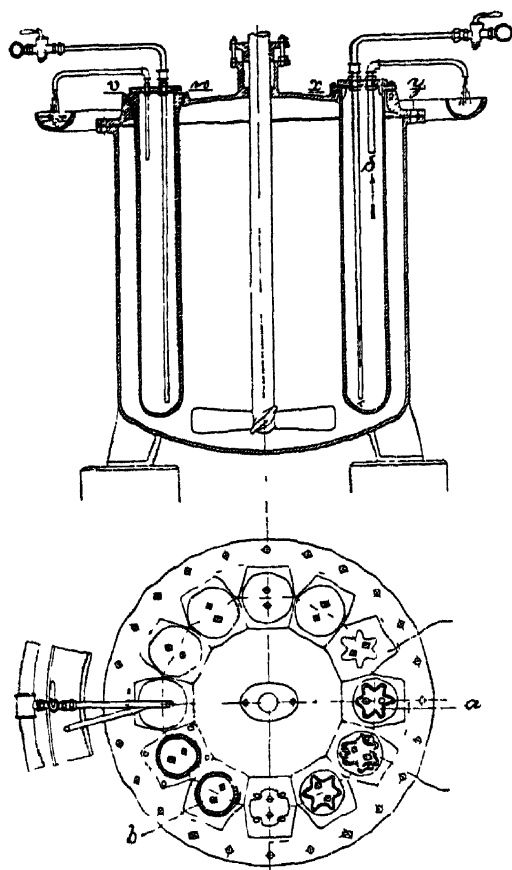



Abb 115
Nitriergefaß mit Sackrohren des EISENWERKS KAISERSLAUTERN.

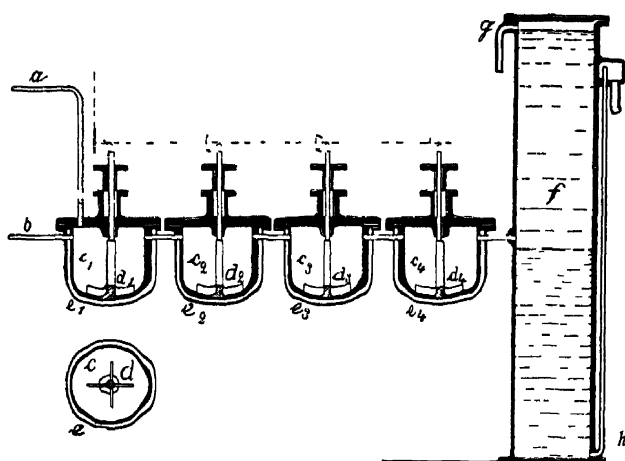



Abb 116.
Apparat zur kontinuierlichen Herstellung von Nitrobenzol von *M L B*

man den geringsten Defekt sofort erkennt und das betreffende Rohr austauschen kann, während die anderen weiter kühlen. Diese Nitriergefaße sind auch schon vielfach im Gebrauch.

Erst in neuerer Zeit ist das Problem gelost worden, Nitrobenzol in kontinuierlichem Betrieb herzustellen. Das war erst möglich, als man erkannte, daß ein Überschuß an Benzol keineswegs unbedingt erforderlich ist, um ein reines Nitrobenzol zu erhalten und Übernitrierung zu vermeiden Man kann vielmehr aquivalente Mengen von Mischsäure und Benzol in Reaktion bringen. Die hierzu erforderliche Apparatur ist selbst bei bedeutender Tagesproduktion von sehr geringer Dimension und arbeitet durchaus automatisch (*M. L. B.*, *D. R. P.* 201 623, s Abb. 116) Benzol und Mischsäure werden durch die Leitungen *a* und *b* dem Nitrierapparat zugeführt Dieser besteht zweckmaßig aus einer Reihe von hintereinander angeordneten kleinen Gefäßen c^1 bis c^4, welche mit Schnellrührern d^1 bis d^4 und mit Doppelmänteln e^1 bis e^4 für Kühlung bzw. Heizung versehen sind. Benzol und Nitriersäure treten nun gleichzeitig in das erste Gefaß ein, werden zu einer gleichmaßigen Emulsion verrührt, die, durch das nachkommende Material verdrängt, sich all-

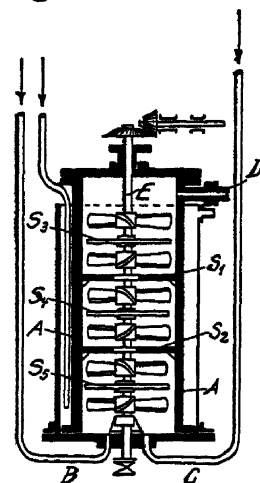
mählich durch die ganze Reihe der Gefäße bewegt und dabei stets durch die Schnellrührer in feinster Verteilung gehalten wird. Auf diesem Wege vollzieht sich die Nitrierung, begünstigt durch die sorgfältige Durchmischung in den einzelnen kleineren Gefäßen, schnell. Die Temperatur der Emulsion wird so geregelt, daß im vorderen Teil des Nitrierers die durch die Reaktion entstehende Wärme größtenteils weggenommen wird, während weiter hinten die Temperatur etwas höher gehalten wird, damit der Prozeß völlig zu Ende geführt ist, ehe die Emulsion den Nitrierer verläßt. Es ist einleuchtend, daß bei gegebenen Temperatur- und Rührverhältnissen einer bestimmten Länge des Apparates eine bestimmte Tagesproduktion entspricht. Ist nun das Benzol im hinteren Teile des Nitrierers völlig in Nitrobenzol umgewandelt, so tritt die Emulsion in einen weiten, senkrecht stehenden Zylinder. Hier trennt sich die schwere Abfallsäure von dem leichteren Nitrobenzol. Dieses verläßt den Entmischer oben bei *g*, jenes unten bei *h*, beide gleichzeitig und kontinuierlich in dem Maße, wie Benzol und Nitriersäure auf der anderen Seite der Apparatur zugeführt werden. Das Waschen des Nitrobenzols kann in der üblichen Weise erfolgen. Es sind also stets nur relativ kleine Substanzmengen in Reaktion, deren gründliche Durchmischung keine Schwierigkeiten macht. Die Durchführung des Prozesses erfordert weniger Arbeits- und Maschinenkraft als bei dem älteren Verfahren, und der Apparat ist vergleichsweise billig. Jedoch dürfte das Verfahren kaum technisch in größerem Maßstabe angewendet werden.

Abb. 117. Kontinuierlicher Nitrierapparat von *t. Meer*. *D. R. P.* 228544.

Nach *t. Meer* (*Chemische Ind.* **1914**, 340) soll sich dagegen der durch das *D. R. P.* 228544 geschützte und nachstehend beschriebene Apparat recht gut zur kontinuierlichen Nitrierung von Benzol eignen.

Der Apparat, Abb. 117, besteht aus einem mehrere Kubikmeter fassenden, mit Mantelkühlung versehenen stehenden zylindrischen Gefäß *A*, das an seinem unteren Ende 2 Zuflußstutzen *B* und *C*, am oberen Rand einen Ablaufstutzen *D* besitzt. Durch die Mitte des Gefäßes führt eine aufrechtstehende Welle *E*, an der in gleichem Abstande eine Anzahl schraubenartiger Flügel, die das Mischgut abwechselnd nach rechts oder nach links werfen, befestigt sind. Um eine praktisch vollständige Nitrierung zu erzielen, ist der Apparat durch zwei in der Mitte durchlochte Scheiben S_1 und S_2, die an die Gefäßwand dicht anschließen und nur an der Welle einen schmalen Raum lassen, in 3 Hauptkammern zerlegt, welche durch die auf der Rührwelle befestigten Scheiben S_3, S_4 und S_5 wiederum in je 2 Unterabteilungen zerfallen. Die Arbeitsweise ist folgende: Bei *B* und *C* treten aus der auf einer höher liegenden Bühne befindlichen, sehr genau arbeitenden Chargiervorrichtung äquivalente Mengen Benzol bzw. Salpeterschwefelsäure ein und werden zunächst in der untersten Kammer innigst gemischt. Die Zulaufgeschwindigkeit von Benzol und Mischsäure, die Kühlfläche des Apparates und die Kühlwassermenge sind so aufeinander abgestimmt, daß in der untersten Kammer stets das Temperaturoptimum von etwa 50° eingehalten wird; infolgedessen findet dort unverzüglich eine sehr weitgehende Umsetzung zu Nitrobenzol unter Bildung von Abfallschwefelsäure statt. Das Reaktionsgemisch muß den durch die losen und festen Scheiben bedingten langen Weg zurücklegen, um schließlich als fertiges Produkt, bestehend aus einer Emulsion von praktisch salpetersäurefreier Abfallsäure und praktisch benzolfreiem Nitrobenzol, oben aus dem Apparat auszutreten; es fließt dann in vorgeschaltete, gleichfalls mit Rührwerk versehene Sammelgefäße über, wo die Probenahme geschieht und ev. benötigte kleine Korrekturen vorgenommen werden können. Aus dieser Arbeitsweise ergibt sich, daß der Apparat stets ganz gefüllt ist und niemals größere Mengen Benzol neben größeren Mengen Nitriersäure enthalten kann. Der Prozeß kann daher zu jeder Zeit unterbrochen und auch beliebig wieder angesetzt werden. Bei längerem Stehen schichtet sich das gebildete Nitrobenzol über der Abfallsäure, so daß der Apparat in der oberen Hälfte mit Nitrobenzol gefüllt ist. Bei der Wiederaufnahme des Betriebes tritt in der unteren Kammer in kurzem die erforderliche Temperaturerhöhung ein, und der kontinuierliche Prozeß nimmt in normaler Weise seinen Fortgang.

Die Apparate besitzen einen Inhalt von etwa 3 m^3. In der Stunde treten etwa 300 *kg* Benzol und die entsprechende Menge Mischsäure, insgesamt etwa 800 *l* Reaktionsprodukte ein. Sie verbleiben also zur Erzielung einer völligen Umsetzung fast 4^h im Apparat. In 12stündiger Arbeitsschicht können also 4,5 *t* Nitrobenzol hergestellt werden.

Zwei neuere Verfahren bemühen sich, die teure Salpetersäure durch billigere Materialien zu ersetzen. Die CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER nitriert Benzol in Dampfform, mit Luft gemischt, durch Stickstoffoxyde bei etwa

300→350° (*D. R P.* 207170) und will hierdurch ein reineres Nitrobenzol als nach dem üblichen Verfahren erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ, auf Stickstoffoxyd berechnet Die CHEM. FABRIK VORM. FAHLBERG, LIST & CO., A. G. (*D. R. P.* 221787) nitriert mit Natronsalpeter, dessen Verwendung besondere Arbeitsbedingungen notig macht. Man rührt 115 *kg* Natriumnitrat und 35 *kg* Benzol bei 60–80° zusammen und läßt zu der Mischung langsam 150 *kg* 90–96%ige Schwefelsäure zulaufen. Indem die Temperatur auf 100° steigt und die Nitrierung vor sich geht, bildet sich Natriumbisulfat, das sich in dem abgespaltenen Wasser löst und für den glatten Verlauf der Operation notwendig ist. Nach und nach gibt man noch 65 *kg* Benzol zu; zuletzt muß erwärmt werden. Ausbeute 150–154 *kg*, rein 148 *kg*, also ebenso groß wie nach dem üblichen Nitrierverfahren. Beide Verfahren werden z. Z nicht ausgeführt.

Für die Beurteilung der Handelsware ist der *Kp* maßgebend. Bei der Destillation muß man Überhitzung der Kolben vermeiden, da sonst Explosionen eintreten können. Von 100 Tl. einiger Handelsproben destillierten

bis 204°	2	12	– Tl.
206°	86,2	82	80 „
208°	6,8	3,5	15 „
	95,0	97,5	95 Tl

Nitrobenzol, das zur Darstellung von reinem Anilin (Blauöl) dient, soll fast ganz innerhalb eines Thermometergrades übergehen.

Jetzt findet man fast nur noch reines Nitrobenzol („leichtes" Öl) im Handel. Sog. „schweres" Ol enthält o- und p-Nitrotoluol Es dürfte wohl z. Z. in den Farbenfabriken selbst aus seinen Bestandteilen zusammengemischt werden. Seine Zusammensetzung richtet sich nach dem Zweck, zu dem es verwendet werden soll. Nitrotoluol kann ev. durch gepulvertes Ätznatron, mit dem es eine braune Färbung gibt, während Nitrobenzol nicht reagiert, erkannt und annahernd quantitativ bestimmt werden (P N. RACKOW und E ÜRKEWITSCH, *Chem-Ztg.* **30**, 295 [1907], *Ztschr. angew. Chem.* **20**, 964 [1907]).

Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. *Schmelzp.* 3,6°; Kp_{760} 209°; Kp_{18} 96°; D_4^4 1,2193, D_{15}^{15} 1,2093; D_{25}^{25} 1,2020. In Wasser ist es wenig löslich Die wässerige Losung schmeckt intensiv süß Es ist mit Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar Die alkoholische Lösung bleibt bei Zusatz von etwas Kalilauge farblos, wird aber rot, wenn das zur Nitrierung verwendete Benzol thiophenhaltig war (Dinitrothiophen[1]) Nitrobenzol bildet Doppelverbindungen mit 1 *Mol* Aluminiumchlorid und 2 *Mol.* Chromylchlorid Die Chlorierung liefert m-Chlornitrobenzol, die Sulfurierung m-Nitrobenzolsulfosaure, weitere Nitrierung zunächst m-Dinitrobenzol, die Reduktion je nach den Versuchsbedingungen Anilin, p-Aminophenol, Phenylhydroxylamin, Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol.

Das Nitrobenzol ist wie alle Nitroverbindungen giftig und kann sowohl durch die Haut als auch durch die Atmungs- und Verdauungsorgane vom Körper aufgenommen werden Die Vergiftungserscheinungen konnen sich nach 8–24^{h} einstellen. In leichten Fallen erzeugt Nitrobenzol Kopfschmerz, Schwindelgefühl, bei schweren Vergiftungen Angstgefühl, Erbrechen, Lähmungserscheinungen und Konvulsionen Unter den Gegenmaßregeln erwies sich sofortige Entfernung des Kranken aus dem Betrieb, kunstliche Atmung und Sauerstoffinhalation als angebracht. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß die Polynitroverbindungen des Benzols sowie die Chlorverbindungen bedeutend giftiger sind als das Nitrobenzol selbst

Die Hauptmenge des Nitrobenzols dient zur Herstellung von reinem Anilin, ferner zur Gewinnung von Dinitrobenzol, Chlornitrobenzol, Azobenzol bzw. Benzidin und Metanilsaure. Im Fuchsinprozeß wird Nitrobenzol gebraucht, eine kleine

Menge auch zur Parfümierung billiger Seifen. Als Oxydationsmittel fungiert Nitrobenzol bei der Herstellung von Chinolinderivaten nach der SKRAUPschen Synthese

Polynitrobenzole

Von den drei isomeren Dinitrobenzolen hat das m-Dinitrobenzol die größte technische Verwendung gefunden Entdeckt von H. DEVILLE (*Ann. Chim.* [3] **3**, 187 [1841]), entsteht es als Hauptprodukt bei der weiteren Nitrierung von Nitrobenzol, während die isomeren Ortho- und Para-Verbindungen in untergeordneter Menge sich bilden. A. F. HOLLEMAN (*B.* **39**, 1715 [1906]) hat diese Reaktion eingehend untersucht und gefunden, daß bei Verwendung von absoluter Salpetersäure sowie von Salpeterschwefelsäure sowohl bei 0° als auch bei 40° über 91—93,5% der m-Verbindung, 4,8—8,1% der o-Verbindung und etwa 1,7% der Para-Verbindung entstehen. Die Schwefelsäure beeinflußt die Ausbeute an m-Verbindung nicht, bewirkt aber eine erhebliche Verschiebung im Verhältnis von o- zu p-Dinitrobenzol. Über die technische Herstellung des Dinitrobenzols hat E. C. KAYSER (*Ztschr. Farbenind.* **2**, 16, 31, [1905]) ausführliche Angaben gemacht, die jedoch, was die Apparatur anbetrifft, schon etwas veraltet sind. Für die Gewinnung dient der übliche Nitrierapparat. Das rohe Nitrobenzol, gewonnen aus 400 Tl. Benzol, wird sofort weiter nitriert, indem man ein vorher fertiggestelltes Gemisch von 1350 Tl. *konz.* Schwefelsäure von 66° *Bé* und 450 Tl. Salpetersäure von 46,8° *Bé* innerhalb 2^h hinzu laufen läßt, wobei die Temperatur auf 115° innerhalb $1^1/_2{}^h$ steigen und hierbei stehen bleiben soll. Wenn nach weiterem 3stündigen Rühren eine gezogene Probe beim Abkühlen fest wird, ist die Reaktion beendigt. Man stellt den Rührer ab, läßt während $^1/_2{}^h$ absitzen, zieht erst die Säure ab und behandelt dann das rohe Dinitrobenzol mit heißem Wasser unter Rühren, um es völlig von der Säure zu befreien Die zurückbleibende krümelige Masse wird dann durch Zentrifugieren vom Wasser und ev. von öligen Beimengungen (o- und p-Dinitrobenzol) befreit und aus möglichst wenig heißem Benzol oder Toluol umkrystallisiert Das technische Produkt darf nicht nach Nitrobenzol riechen. Es muß frei von mechanisch anhaftender Salpetersäure sein und den richtigen Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigen. Reines m-Dinitrobenzol bildet farblose, meist aber schwach gelblich gefärbte Tafeln, die bei 89,7° schmelzen Kp_{33} 188°, $Kp_{770,5}$ 302,8°. 100 Tl Benzol losen bei 18,2° 39,45 Tl. Dinitrobenzol, 100 Tl. Alkohol bei 20,5° 3,5 Tl. Mit alkoholischer Kalilauge färbt es sich nur bei Anwesenheit von Dinitrothiophen rot Es dient hauptsächlich zur Gewinnung von m-Phenylendiamin, m-Nitroanilin und zur Herstellung von Explosivstoffen.

Das isomere o-Dinitrobenzol (C A LOBRY DE BRUYN, *B* **26**, 266 [1893], *Rec Trav Chim Pays-Bas* **13**, 106 [1894]), das sich in den beim Zentrifugieren abfallenden Ölen anreichert, schmilzt bei 116,5°, Kp_{18} 181,7°, $Kp_{773,5}$ 319° Es enthalt eine bewegliche Nitrogruppe Das Produkt findet keine technische Verwendung

Das p-Dinitrobenzol schmilzt bei 171—172°, Kp_{777} 299°, D^{15} 1,2725. Es ist ohne technisches Interesse

1,3,5-Trinitrobenzol bildet Blattchen (aus Alkohol) oder rhombische Tafeln vom *Schmelzp.* 121—122° Bei 16° losen 100 Tl. Alkohol 1,9 Tl, 100 Tl Methylalkohol 4,9 Tl, etwas loslich in siedendem Wasser, leicht in Äther und Aceton, sehr leicht in Benzol Die Verbindung kann in kleinen Mengen unzersetzt sublimiert werden. Sie ist in vollig reinem Zustande farblos

Trinitrobenzol entsteht bei energischer Nitrierung von m-Dinitrobenzol Technisch kann es dargestellt werden, indem man 2,4,6-Trinitrobenzoesaure oder ihre Salze mit Wasser zum Kochen erhitzt (*Griesheim, D R P.* 77353) Diese Abspaltung von Kohlensäure aus der Saure erfolgt durchaus quantitativ. Aus Pikrylchlorid kann man durch Kochen mit wässerigem Alkohol und Kupferpulver Trinitrobenzol in guter Ausbeute gewinnen (MEYER, *D. R P* 234 726)

Trinitrobenzol könnte in der Sprengstoffindustrie Verwendung finden, wenn es billig genug herstellbar wäre. Man kann es leicht über das Triaminobenzol in Phloroglucin überführen (*Cassella, D R.P.* 102358, übertragen auf *BASF*, E FLESCH, *Monatsh. Chem* **18**, 758 [1897]).

Chlornitrobenzole.

Von großem technischen Interesse sind o- und p-Chlornitrobenzol. Von den höher nitrierten Produkten ist nur 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wichtig, während Chlortrinitrobenzol keine nennenswerte Bedeutung hat.

o-Chlornitrobenzol und p-Chlornitrobenzol entstehen bei gelinder Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Chlorbenzol in theoretischer Ausbeute. Beim Abkühlen des Gemisches auf etwa 16⁰ scheidet sich der größte Teil der p-Verbindung krystallisiert ab. Das rückständige Gemisch der beiden Isomeren wird nun einer systematischen Fraktionierung, kombiniert mit fraktionierter Krystallisation, unterworfen Die Siedepunktsdifferenz beträgt nur etwa 6⁰. Sie reicht aber aus, um eine Anreicherung an p-Chlornitrobenzol in den ersten Fraktionen und an o-Chlornitrobenzol in den letzten Fraktionen zu erzielen. Durch Abkühlen gewinnt man aus beiden ein Quantum der reinen Isomeren. Dann folgt wieder die fraktionierte Vakuumdestillation u. s w. (*Griesheim, D.R. P.* 97013). Die Trennung gelingt sehr gut; denn die Handelsprodukte haben einen hohen Grad von Reinheit (s. auch Brenzcatechin, Bd **II**, 655).

Das Verfahren von L. MARCKWALD (*D.R.P.* 137847), welches die verschiedene Löslichkeit der Isomeren in verdünntem Alkohol zur Trennung benutzt, hat keine technische Bedeutung erlangt. Auf ein neueres Trennungsverfahren (*Verein, D. R. P.* 420129) sei hingewiesen.

o-Chlornitrobenzol bildet Nadeln vom *Schmelzp.* 32,5⁰. Kp_{728} 241,50, Kp_{753} 245,5⁰; Kp_8 119⁰.

p-Chlornitrobenzol bildet monokline Prismen oder rhombische Blättchen vom *Schmelzp.* 83⁰. Kp_{753} 238,5⁰, Kp_8 113⁰; D_{18} 1,520.

Bei der Nitrierung geben beide Verbindungen 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Ihr Chloratom zeichnet sich durch Labilität aus (Unterschied vom m-Chlornitrobenzol[1]) und kann leicht durch OH, OCH_3, NH_2, $NH \cdot C_6H_5$ u. s. w ersetzt werden Auf dieser Eigenschaft beruht die technische Verwendung der Substanzen Aus o-Chlornitrobenzol entsteht durch Erhitzen mit Ätznatron und Methylalkohol o-Nitroanisol (s auch *E.P.* 239320, *Chem. Ztrbl* **1926**, II, 1335), das zur Herstellung von o-Anisidin, Dianisidin und Guajacol dient Mit Ammoniak liefert es o-Nitranilin und mit Anilin o-Nitrodiphenylamin, für die bislang noch keine Verwendung gefunden ist. Aus p-Chlornitrobenzol gewinnt man durch analoge Reaktionen p-Nitrophenol, p-Nitrophenetol, p Nitranilin u. s. w., durch Sulfurierung 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure (s. d. S 281). Namentlich die Herstellung von p-Nitranilin (Bd. **I**, 470) wird in großem Maßstabe ausgeführt

m-Chlornitrobenzol bildet rhombische Prismen, die nach Bittermandelöl riechen und leicht sublimierbar sind. *Schmelzp.* 44,4⁰, *Kp* 235,6⁰, *D* 1,534 Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, weniger in kaltem Alkohol. Zur Darstellung leitet man völlig trockenes Benzol in ein Gemisch von 500 *kg* trockenem Nitrobenzol und 10 *kg* Eisenchlorid. Sobald eine Gewichtszunahme von 150 *kg* erfolgt ist, unterbricht man die Chlorierung und isoliert die Verbindung durch Fraktionierung (L VARNHOLT, *Journ prakt. Chem* [2] **36**, 25 [1887]). Sie dient zur Herstellung von m-Chloranilin und liefert bei der Nitrierung 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol

Dichlornitrobenzole.

o-Chlornitrobenzol gibt bei weiterer Chlorierung hauptsächlich 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol (*Schmelz.* 54,5⁰) neben wenig 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol (*Schmelzp.* 61–62⁰), p-Chlornitrobenzol ausschließlich 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (J. B. COHEN

und H. G. BENNETT, *Journ. chem. Soc. London* 87, 320ff. [1905]). Wichtig ist nur die letztgenannte Verbindung.

1,2-Dichlor-4-nitrobenzol bildet Krystalle vom *Schmelzp.* 43°. Kp_{755} 256—266°. Zur Darstellung (ÖHLER, *D. R. P.* 167 297, übertragen an *Griesheim*; C. G. SCHWALBE, W. SCHULZ und H. JOCHHEIM, *B.* 41, 3794 [1908]) erhitzt man ein Gemisch von 20 *kg* p-Chlornitrobenzol und 1 *kg* wasserfreiem Eisenchlorid auf 110—120° und leitet bei nur geringer äußerer Wärmezufuhr Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 4,37 *kg* erfolgt ist. Das Reaktionsgemisch wird in kaltes Wasser gegossen und die abgeschiedene Substanz mit 50° warmem Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Produkt dient ohne weitere Reinigung zur Herstellung anderer Farbstoffzwischenprodukte.

Cl—⟨ ⟩—NO_2 (mit Cl)

1,4-Dichlor-2-nitrobenzol, krystallisiert triklin. *Schmelzp* 54,5°; *Kp* 266°, D^{22} 1,669. Die Verbindung löst sich wenig in kaltem Alkohol, reichlich in heißem, sowie in Benzol. Das in Stellung 1 befindliche Chloratom kann leicht gegen *OH* und NH_2 ausgetauscht werden. Man stellt den Körper durch Nitrieren von p-Dichlorbenzol dar. Er findet bis jetzt keine technische Verwendung.

Cl—⟨ ⟩—Cl (mit NO_2)

Chlorpolynitrobenzole.

1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, große rhombische Krystalle vom *Schmelzp.* 51°; *Kp* 315° (unter schwacher Zersetzung), D^{22} 1,697 Zur Darstellung kann man von o- oder p-Chlornitrobenzol ausgehen. Ersteres reagiert schneller als letzteres (H MARTINSEN, *Ztschr. physikal. Chem* 59, 605 [1907]). Zweckmäßiger aber ist es, in das Chlorbenzol gleich beide Nitrogruppen einzuführen. Eine gute Laboratoriumsvorschrift ist die folgende: Man läßt unter gutem Rühren und zeitweiliger Kühlung 20 Tl. Chlorbenzol in 50 *Vol-Tl.* Salpetersäure (1,51) einfließen. Dann fügt man zu der roten Lösung langsam 50 *Vol-Tl. konz.* Schwefelsäure hinzu. Unter Wärmeentwicklung scheidet sich Chlordinitrobenzol ölig aus. Man vollendet die Reaktion durch Erwärmen auf dem Dampfbade Dann gießt man die Mischung auf Eis, wäscht das schnell erstarrende Produkt mit Wasser und preßt es ab. Zur völligen Reinigung kann man es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol auskochen und die Flüssigkeit unter Schütteln erkalten lassen. Die Ausbeute beträgt 32 Tl., d. h. 95% d. Th. (vgl auch E J. HOFFMAN und P. A DAME, *Journ. Amer chem. Soc* 41, 1015 [1919])

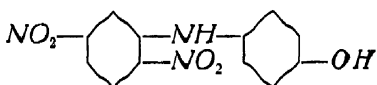
Cl, NO_2, NO_2

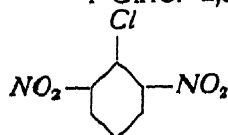
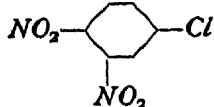
Im großen ist es hie und da vorteilhafter, von unreinem o-Chlornitrobenzol auszugehen, weil man für dieses nicht so großen Absatz hat, während das leicht rein erhältliche p-Chlornitrobenzol vielfache Verwendung findet. Man entfernt also aus dem rohen Chlornitrobenzolgemisch den größten Teil der p-Verbindung in beschriebener Weise und nitriert die ölige Lauge ähnlich, wie man bei der Darstellung von m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol verfährt.

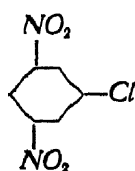
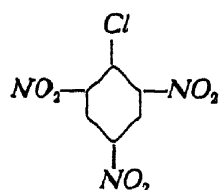
Auch bei der Nitrierung des Chlorbenzols mit Salpeter und *konz* Schwefelsäure ist die Ausbeute nahezu quantitativ (A. EINHORN und C FREY, *B.* 27, 2457 [1894]). Darstellung aus Dinitrophenol s. F. ULLMANN, *D R P.* 199 318

Es sei erwähnt, daß Chlordinitrobenzol, wie viele ähnliche Körper, auf empfindlichen Hautstellen Entzündungen hervorrufen kann.

Das Halogen in der Verbindung ist reaktionsfähig Kocht man sie mit Soda oder Lauge, so erhält man 2,4-Dinitrophenol, aus dem man durch Natriumpolysulfid das Schwefelschwarz erzeugt. Zu einem einzigen Ansatz für diesen Farbstoff werden bis zu 1500 *kg* Chlordinitrobenzol gebraucht Mit p-Aminophenol liefert Chlordinitrobenzol Dinitrooxydiphenylamin, das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Immedialschwarz V extra (*D. R P* 103 861). Andere Kondensationsprodukte des Chlordinitrobenzols, die weniger wichtig sind, werden in

NO_2—⟨ ⟩—NH—⟨ ⟩—OH (mit NO_2)

den *D. R. P.* 113 337 (*BASF*), 116 418 (*Kalle*), 131 469 (KÖCHLIN), 252 642 (*Cassella*) und 265 197 (*M. L. B.*) beschrieben.

1-Chlor-2,6-dinitrobenzol entsteht in geringer Menge bei der Nitrierung von o-Chlornitrobenzol als Nebenprodukt. Es bildet rhombische Prismen (aus kaltem Äther). *Schmelzp* 42°; *Kp* 315°, $D^{16,5}$ 1,6867

1-Chlor-3,4-dinitrobenzol existiert in verschiedenen Modifikationen (*Schmelzp.* 36,3°, 37,1°; 38,8°) Es entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei energischer Nitrierung des m-Chlornitrobenzols (A. LAUBENHEIMER, *B* 9, 760 [1876], H. MARTINSEN, *Ztschr physikal. Chem.* 59, 605 [1907]) Seine in 3 stehende Nitrogruppe ist beweglich und kann leicht durch *OH*, NH_2, *NH* C_6H_5 und SO_3H ersetzt werden.

Technische Verwendung findet der Körper nicht.

1-Chlor-3,5-dinitrobenzol bildet weiße Nadeln vom *Schmelzp.* 59°. Es ist nach dem *D. R P.* 108 165 der *Agfa* billig erhältlich. Man mischt 16,5 *kg* geschmolzenes m-Dinitrobenzol mit 1½ *kg* Eisendraht und leitet langsam Chlor ein, indem man die Temperatur stets auf 95—100° hält. Sobald die theoretische Menge Chlor aufgenommen ist, unterbricht man den Prozeß und verarbeitet das Reaktionsgemisch in bekannter Weise. Der Körper dient als Ausgangsmaterial für Chlor-m-phenylendiamin.

1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol, Pikrylchlorid, bildet fast farblose Nadeln (aus Alkohol), monokline Prismen (aus Chloroform), Tafeln (aus Äther) vom *Schmelzp.* 83°. Die Verbindung ist in Äther schwer, in kochendem Alkohol leicht löslich Sie liefert beim Kochen mit Sodalösung Pikrinsäure, mit Ammoniak Trinitranilin, mit Anilin Trinitrodiphenylamin, mit alkoholischem Kali Pikrinsäureäther, bei der Behandlung mit Metallen s-Trinitrobenzol, bei der Reduktion s-Triaminobenzol, kondensiert sich mit Natriumsuperoxyd (A VOSWINKEL, *D. R. P.* 96855) und bildet Doppelverbindungen mit Kohlenwasserstoffen. Sie hat die auffallende Eigenschaft, Wolle im neutralen Bade orangerot, Seide orangegelb anzufärben

Zur Darstellung geht man am besten vom 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol aus (*Griesheim*, *D. R. P.* 78309) 100 *kg* desselben werden in 200 *kg* rauchender Schwefelsäure (40 % SO_3) gelöst Man läßt langsam ein Gemisch von 400 *kg* Monohydrat und 300 *kg* starker Salpetersäure zufließen und erhitzt allmählich auf 140—150° Nach dem Erkalten scheidet sich das Pikrylchlorid in Krystallen ab Es wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert.

Das Chlortrinitrobenzol wird nicht mehr technisch hergestellt Einerseits ist die Verwendungsmöglichkeit zu gering andererseits zeigte es sich, daß die Verbindung recht bösartige Ekzeme hervorrufen kann. Erwähnt sei noch, daß man auch Pikrinsäure durch Einwirkung von Arylsulfochloriden bei Gegenwart von Diäthylanilin in Pikrylchlorid überführen kann (F ULLMANN, *D R. P.* 199 318; derselbe und G NADAI, *B* 41, 1875 [1908]).

Benzolsulfinsäure,

C_6H_5 SO_2H, krystallisiert in großen Prismen vom *Schmelzp* 83—84° Sie sind schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther Die Verbindung zersetzt sich bei etwa 100° Mit Eisenchlorid gibt sie einen orangegelben Niederschlag, mit Pikrylchlorid kondensiert sie sich zu 2,4,6-Trinitrodiphenylsulfon, mit Phenol zu p-Oxydiphenylsulfid Mit Chlor entsteht Benzolsulfochlorid u s w

Für die Darstellung existieren mehrere gute Vorschriften Man erhält sie aus Benzol und schwefliger Säure nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion (E KNOEVENAGEL und J. KENNER, *B* 41, 3318 [1908], S SMILES und R LE ROSSIGNOL, *Proceed Chem. Soc* 24, 61, *Proceed. Roy. Soc London* 93, 745 [1908]) In ein Gemisch von 400 Tl Benzol und 200 Tl. Aluminiumchlorid leitet man erst 5 Tl. Salzsäuregas und dann etwa 126 Tl. trockene schweflige Säure unter guter Kühlung ein. Man läßt 12h bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt nach Zugabe von 260 Tl Natriumhydroxyd auf dem Wasserbade und treibt unverändertes Benzol mit Wasserdampf über (250 Tl.). Dann fällt man die Tonerde mit Kohlensäure aus, dampft das Filtrat ein und versetzt es nach dem Abkühlen mit Salzsäure Es scheiden sich 170 Tl reine Sulfinsäure aus = 80 % d Th (auf Aluminiumchlorid berechnet) Bequemer ist die Herstellung aus Benzolsulfochlorid (F ULLMANN und G PASDERMADJIAN, *B* 34, 1151 [1901]) Man kocht ein Gemisch von 20 Tl Benzolsulfochlorid, 100—120 *Vol-Tl* Äther, 20—25 Tl Zinkstaub und 1—2 Tl Wasser unter häufigem Schütteln, bis es in eine graue, dicke Paste des Zinksalzes der Benzolsulfinsäure übergegangen ist Dieses wird abgesaugt und durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt Das eingedampfte Filtrat wird angesäuert u. s w. Die Ausbeute beträgt 95 % d Th S. ferner *M L B*, *D R. P* 224 019.

Darstellung aus Anilin s L GATTERMANN, *B.* 32, 1136 [1899], *Bayer*, *D R. P* 95830, 100 702, BASLER CHEM FABR. *D R P* 130 119.

Benzolsulfinsäure wurde als ein für Menschen und Tiere unschädliches Desinfektionsmittel in Vorschlag gebracht (*Heyden*, *D R. P.* 88053).

Benzolsulfosäuren.

Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, krystallisiert mit 1 *Mol.* H_2O in großen, farblosen, sehr zerfließlichen Tafeln vom *Schmelzp.* 43—44°; wasserfrei destilliert sie im Vakuum des Kathodenlichts bei 135—137° und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahligen Krystallmasse vom *Schmelzp.* 65—66°. Ihr Natriumsalz enthält 1 *Mol.* Krystallwasser, bildet Blätter (aus Alkohol) und löst sich bei 30° in $1^3/_4$ Tl. Wasser.

Die Sulfurierung des Benzols verläuft unmeßbar schnell. Sie ist in demselben Augenblick vollzogen, in dem das Benzol in Lösung gegangen ist (H. MARTINSEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **59**, 620 [1907]). Man mischt 200 Tl. Benzol mit 450 Tl. Oleum von 10% SO_3, wobei die Temperatur nicht über 75° steigen soll. Zuletzt erhitzt man bis auf 110°. Man kann im großen bis 120 *kg* Benzol auf einmal sulfurieren.

Der Prozeß wird in gußeisernen, mit kräftig gebauten und schnell wirkenden Rührwerken versehenen Kesseln vorgenommen, die mit indirektem Dampf erhitzt werden können. Sie tragen Rückflußkühler, um das durch gelegentliche Überhitzung verflüchtigte Benzol in die Kessel zurückzubefördern, und Ableitungsröhren, um ev. nach Beendigung der Operation unangegriffenes Benzol abdestillieren zu können. Durch Zusatz von Kochsalzlösung zum Sulfurierungsgemisch kann man das Natriumsalz der Benzolsulfosäure in fast theoretischer Menge zur Ausscheidung bringen (A. SEYEWETZ und L. POIZAT, *Bull. Soc. chim. France* [4] **9**, 249 [1911]); H. W. HOCHSTETTER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **20**, 549 [1898]; A. O. MÜHLHÄUSER, *Dinglers polytechn Journ.* 263, **155** [1887]). Soll das Natriumsalz aber auf Phenol verschmolzen werden, dann ist Aussalzen ausgeschlossen, weil Kochsalz den Schmelzprozeß stören würde. Man leitet das flüssige Sulfurierungsgemisch in große Neutralisationsgefäße, in denen es mit Kalkmilch in innige Berührung gebracht wird, saugt auf Nutschen mit Rührvorrichtung den Gips ab, setzt die Lösung mit Soda um und entfernt schließlich das Calciumcarbonat In amerikanischen, während des Weltkrieges entstandenen Fabriken ersetzt man die Soda durch das beim Phenolschmelzprozeß als Nebenprodukt abfallende Natriumsulfit. Es wird mit der Kalkmilch zusammen in Anwendung gebracht Man erhält dann eine Lösung von benzolsulfosaurem Natrium und einen Niederschlag, bestehend aus Calciumsulfat und Calciumsulfit Die Flüssigkeit wird auf etwa 115° erhitzt, um den Gips in gröbere, besser filtrierbare Form zu bringen, bevor man sie durch die Filterpressen jagt. Die erhaltene Lösung enthält etwa 12% benzolsulfosaures Natrium und eine gewisse Menge Calciumsulfat, das durch Zusatz von etwas Soda und erneutes Filtrieren entfernt werden muß. In den Verdampfapparaten wird die Lösung auf etwa 25° *Bé* konzentriert. Verdampfapparate gewöhnlicher Konstruktion versagen, weil die Heizrohre sich schon bei einer Stärke der Flüssigkeit von 20° *Bé* vollkommen zusetzen. Um eine Verkrustung der Apparatur zu vermeiden, müssen die ausfallenden Salze kontinuierlich entfernt werden, am besten durch automatisch wirkende Vorrichtungen. Das resultierende benzolsulfosaure Natrium enthält etwa 10% Wasser, dessen Entfernung bei Verarbeitung auf Phenol nicht nötig ist

Die Bemühungen, den großen Überschuß an Schwefelsäure, der bei dem beschriebenen Verfahren erforderlich ist, zu vermindern und so Ersparnisse an Material, Dampf und Arbeit zu erzielen, haben mehrfach Erfolg gehabt, zuerst in Amerika (DENNIS, *A. P.* 1 212 612, 1 211 923, 1 227 894, 1 228 414, 1 229 593, H BULL, *A. P.* 1 247 499, 1 260 852, 1 208 632). Das neue Verfahren, welches von der BARRET COMPANY, New York, ausgeführt wird, beruht auf der Beobachtung, daß Benzol aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Benzolsulfosäure letztere herauszulösen vermag Man läßt das Benzol bei etwa 60° eine größere Anzahl mit Sulfurierungsgemisch beschickter Gefäße durchstreichen Während in dem am längsten behandelten Gefäß allmählich eine vollständige Extraktion der Benzolsulfosäure stattfindet, so daß eine etwa 70%ige Schwefelsäure resultiert, findet in dem letzten Gefäß die Sulfu-

rierung des Benzols mit 98%iger Schwefelsäure statt. Die gelöste Benzolsulfosäure wird kontinuierlich in einer Anzahl Waschapparate an Wasser abgegeben und die erhaltene Lösung mit Soda oder Natriumsulfit neutralisiert. Das erhaltene Natriumsalz enthält etwa 5—6% Natriumsulfat (vgl. auch A. GUYOT, *Chem. Ztrlbl.* **1920**, I, 565).

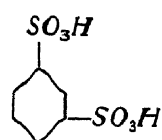
Nach einem anderen Verfahren (COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE, *D. R. P.* 341 074; *F. P.* 492656, *Zus. P.* 22141 [1916]; vgl. A. W HARVEY und G. STEGEMANN, *Ind. Engin. Chem.* **16**, 842 [1924]) leitet man Benzoldampf in nur 78%ige, aber auf 150° erhitzte Schwefelsäure. Während sich Benzolsulfosäure bildet, reißt überschüssiger Benzoldampf das gebildete Wasser mit. Die Schwefelsäure wird vorzüglich ausgenutzt. Man erhält eine Benzolsulfosäure, die nur mit 4,8% H_2SO_4 und 1,9% Wasser verunreinigt ist. Auch kann man den Prozeß kontinuierlich gestalten, indem man die gebildete Benzolsulfosäure abfließen und in gleichem Maße neue Schwefelsäure zufließen läßt.

Die Sulfurierung dampfförmigen Benzols mit *konz.* Schwefelsäure wird gleichfalls im großen ausgeführt Man verarbeitet 1700 *kg* Schwefelsäure auf einmal. Sie wird auf 150° erhitzt und während des Einleitens der Benzoldämpfe auf 170—180° gebracht. In 12—14^h ist die Operation beendet. Das *spez. Gew.* der Lösung, das dauernd kontrolliert wird, zeigt dann nur noch 39° *Bé* an. Das Verfahren ist von H. KILLEFFER (*Ind. Engin. Chem.* **16**, 1066 [1924]) ausführlich beschrieben worden.

Benzolsulfosaures Natrium dient zur Herstellung von synthetischem Phenol Es kann durch Erhitzen mit Alkalicyaniden leicht in Benzonitril übergeführt werden.

Benzolsulfochlorid, $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$, bildet eine olige, penetrant riechende Flussigkeit, die in der Kälte zu großen, kompakten Krystallen vom *Schmelzp.* 14,5° erstarrt *Kp* 251,5°; Kp_{10} 120°, D^{23} 1,378; D^{15}_{15} 1,3842 In Wasser unloslich, wird die Verbindung kaum von ihm angegriffen Mit Alkoholen bildet sie in der Kalte die entsprechenden Ester, mit Aminen leicht Amide, z. B mit Ammoniak Benzolsulfonamid (*Schmelzp* 156°) Man stellt die Verbindung durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzolsulfosaures Natrium (E BOURGEOIS, *Rec. Trav Chim. Pays-Bas* 18, 432 [1899]) oder zweckmäßiger durch Behandlung von Benzol mit Chlorsulfonsaure dar, wobei etwas Sulfobenzid, $C_6H_5 - SO_2 \cdot C_6H_5$ (*Schmelzp.* 128°), als Nebenprodukt entsteht. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Herstellung von Toluolsulfochlorid (vgl Benzolsäuresulfimid, Bd II, 246).

Benzolsulfochlorid wird nicht im großen verwendet. Es dient zum Schutze von Aminogruppen bei Nitrierungen. Bekannt ist seine Anwendung zur Unterscheidung primarer, sekundarer und tertiärer Amine (O. HINSBERG, *B.* **23**, 2963 [1890]; **33**, 3526 [1900]; P DUDEN, *B.* **33**, 477 [1900])

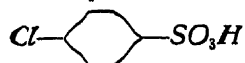
m-Benzoldisulfosäure entsteht neben der p-Verbindung, wenn man Benzol oder Benzolsulfosäure mit einem Überschuß rauchender Schwefelsäure behandelt. Die erstere bildet sich wesentlich bei kürzerer Dauer der Einwirkung und niedrigerer Temperatur, die letztere bei längerer Dauer und hoherer Temperatur. Man kann die Reaktion so leiten, daß keine nennenswerte Menge der p-Säure entsteht. Sulfuriert man aber in Gegenwart von Quecksilber, so können sich bis 34% der letzteren Saure bilden Beide Isomeren konnen ineinander übergehen (R BEHREND und M MERTELSMANN, *A.* **378**, 351 [1911]).

SO_3H

SO_3H

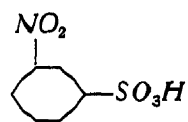
Man schüttelt 50 Tl. Benzol unter 40° mit 200 Tl. rauchender Schwefelsäure und erwarmt allmahlich auf 100°, bis alles Benzol gelost ist Dann erhitzt man noch mehrere Stunden auf 275°, gießt das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Wasser und beseitigt die Schwefelsaure in üblicher Weise mit Kalkmilch u. s. w. Mit niedrigerer Temperatur (225°) kommt man aus, wenn man der obigen Schwefelsäurelosung 57 *kg* scharf getrocknetes und fein gemahlenes Sulfat zusetzt. Man muß dann 8^h erwärmen. Aus 50 *kg* Benzol erhält man etwa 160 *kg* benzoldisulfosaures Natrium (O. MUHLHÄUSER, *Dinglers polytechn. Journ* **263**, 155 [1887]). Das Kaliumsalz der Metasäure krystallisiert mit 1 *Mol.* H_2O und löst sich zu 66,6 Tl in 100 Tl. kochendem Wasser, während unter denselben Bedingungen von dem Salz der p-Säure 100 Tl in Losung gehen. Diese verschiedene Löslichkeit gestattet die Trennung der Verbindung, doch wird eine solche in praxi nicht vorgenommen, weil beide Sauren in der Natronschmelze Resorcin geben (wichtigste Anwendung!).

Das Natriumsalz der m-Verbindung krystallisiert mit 4 H_2O. m-Benzoldisulfochlorid bildet monokline Prismen vom *Schmelzp.* 63°. Das entsprechende Amid schmilzt bei 229°.

p-Chlorbenzolsulfosäure krystallisiert in seideglänzenden, dünnen Nadeln, hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. *Schmelzp.* 68°, *Kp* 147—148°. Das Kaliumsalz bildet weiße, rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Das Natriumsalz hat ähnliche Eigenschaften

Cl–C_6H_4–SO_3H

Man trägt 34 *kg* Chlorbenzol in ein Gemisch von 72 *kg* Monohydrat und 30 *kg* rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) ein und erwärmt bis zum Verschwinden des Oles auf dem Dampfbade. Beim Abkühlen krystallisiert die Sulfosäure aus und kann in bekannter Weise als Natrium- oder Kaliumsalz isoliert werden. Doch wird die schwefelsaure Lösung gewöhnlich auf Chlornitrobenzolsulfosäure weiter verarbeitet (*Agfa, D. R P.* 116759, R. OTTO und L. BRUNNER, *A.* **143**, 102 [1867]; GLUTZ, *A.* **143**, 184 [1867]; Ch COURTOT und J. BONNET, *Compt rend. Acad. sciences* **182**, 856 [1926]). Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung erhält man Sulfanilsäure (*Agfa, D. R. P.* 205 150).

m-Nitrobenzolsulfosäure, entdeckt von LAURENT (*Jahrber. Chem.* **1850**, 418), krystallisiert in großen, flachen, zerfließlichen Blättern. Sie entsteht als Hauptprodukt sowohl bei der Nitrierung der Benzolsulfosäure wie bei der Sulfurierung des Nitrobenzols (V. MEYER und O. STÜBER, *A.* **165**, 164 [1873]; H. LIMPRICHT, *A* **177**, 60 [1875]). Im letzteren Falle bilden sich nur etwa 10% der beiden isomeren Säuren. Man trägt 1 Tl. Nitrobenzol in 3 Tl. rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) bei 70° ein. Die Mischung darf nicht heißer als 100—110° werden. Schließlich erwärmt man noch auf 110 bis 115°, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich klar löst und keinen Nitrobenzolgeruch mehr zeigt. Fur die Uberführung in Metanilsäure — einzige Verwendung der Säure — kann das Produkt direkt benutzt werden. Doch kann man ev. das Natriumsalz durch Aussalzen oder das Calciumsalz in bekannter Weise isolieren. Das Chlorid der Säure schmilzt bei 60,5° Es kann durch Einwirkung von Chlorsulfosaure (150 *kg*) auf Nitrobenzol (75 *kg*) unmittelbar leicht erhalten werden (*Heyden, D. R P* 89997). Das entsprechende Amid schmilzt bei 161°

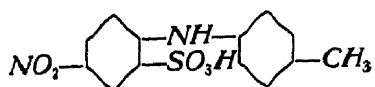
NO_2–C_6H_4–SO_3H

m-Nitrobenzolsulfosäure ist zur Trennung seltener Erden benutzt worden (O HOHNBERG, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 1595) und dient als Ausgangsmaterial fur die Herstellung von Metanilsäure (Bd **I**, S 471).

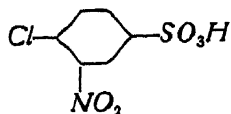
1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure bildet große, trikline, in Alkohol sehr schwer lösliche Tafeln. Man erhitzt 157,5 Tl p-Chlornitrobenzol mit 200 *Vol.-Tl.* rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) 6h unter Rühren auf 160° Nach dem Erkalten gießt man die Schmelze in 425 Tl Eiswasser. Aus der braunen Losung scheidet sich die Saure in Krystallen ab, die man absaugt und mit etwas verdünnter Salzsäure wascht Sie kann ev. aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert werden Ausbeute 246 Tl = 91% d. Th. Gewöhnlich wird aber aus dem Sulfurierungsgemisch das Natriumsalz der Saure durch Kochsalzlösung ausgefällt Seinen Gehalt bestimmt man durch Reduktion zur Chloranilinsulfosäure, die mit Natriumnitrit titriert wird (FR ULLMANN und K JUNGEL, *B* **42**, 1077 [1909], P. FISCHER, *B* **24**, 3194 [1891]; AD CLAUS und CHR MANN, *A.* **265**, 88 [1891])

Cl–$C_6H_3(NO_2)$–SO_3H

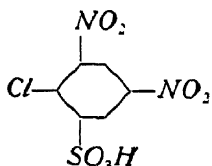
Das Natriumsalz der Saure krystallisiert mit 1 *Mol* H_2O in Nadeln oder Blattchen. Ihr Chlorid bildet Säulen vom *Schmelzp* 89—90°, ihr Amid glänzende Nadeln vom *Schmelzp* 185—186°.

Die technische Verwendung der Verbindung beruht auf ihrer Fahigkeit, das Chlor gegen Aminreste auszutauschen Mit Ammoniak erhalt man 4-Nitranilin-2-sulfosäure, die zur Herstellung von Azofarbstoffen dient, mit Toluidin Nitro-

$NO_2-C_6H_3(SO_3H)-NH-C_6H_4-CH_3$

phenyltolylaminsulfosaure, aus deren Reduktionsprodukt man Azofarbstoffe (Nerol) gewinnt. Mit p-Aminophenol, p-Anisidin und m-Toluylendiamin (*Agfa, D. R. P.* 107 061) entstehen analoge Verbindungen.

1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaure krystallisiert aus Wasser, namentlich bei Zusatz von etwas Salzsäure, in feinen weißen Nädelchen, die in Alkohol und Eisessig loslich sind, unlöslich in Äther und Benzol und sich oberhalb 200° zersetzen. Zum Zwecke der Darstellung geht man von der aus 35 *kg* Chlorbenzol erhaltenen schwefelsauren Lösung von p-Chlorbenzolsulfosäure (s d.) aus. Man laßt in die erkaltete Flüssigkeit 26 *kg* 87%ige Salpetersaure einfließen und die Nitrierung sich bei 40° vollziehen (*Agfa, D. R. P* 116 759; P FISCHER, *B.* **24**, 3185 [1891]). Isolierung erfolgt als Natriumsalz in bekannter Weise. Zu derselben Verbindung gelangt man auch durch Sulfurierung von o-Chlornitrobenzol. Ihr Chlorid schmilzt bei 40—41°, ihr Amid bei 175—176° Auch hier ist das Halogen durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet und kann leicht durch Aminreste, z. B. Toluylendiamin (*Agfa, D. R. P.* 107 521), ersetzt werden.

1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure stellt eine strahlig-krystallinische Masse dar, äußerst leicht loslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol Man kann zur Darstellung die schwefelsaure Lösung der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure, deren Gewinnung vorstehend beschrieben ist, benutzen (*Agfa, D R. P.* 116 759, F. ULLMANN und E. KUHN, *A.* **366**, 102 [1909]). Man fügt ihr 100 *kg* Schwefelsäure (60% SO_3) und 40 *kg* Kalisalpeter hinzu und erhitzt die Mischung vorsichtig einige Stunden auf 90°. Zweckmäßiger aber ist es, vom 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosauren Kalium auszugehen. Man löst 50 Tl desselben in 200 Tl. rauchender Schwefelsäure (23% SO_3), läßt ein Gemisch von 35 *Vol.-Tl.* derselben Schwefelsäure und 35 *Vol.-Tl* Salpetersäure (1,5) unter Rühren hinzufließen, erhitzt dann langsam auf 90° und erhält die Mischung 10ᵘ auf dieser Temperatur. Dann gießt man auf 2000 Tl. Eis. Das Kaliumsalz der Säure scheidet sich großenteils direkt ab. Der Rest kann durch Kaliumchlorid ausgesalzen werden Ausbeute 45 Tl 88,9%iges Salz, d. s. 75% d. Th. Die Gehaltsbestimmung kann durch das in Wasser sehr schwer lösliche Anilinsalz erfolgen Das Kaliumsalz krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei etwa 293°, es ist in kochendem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Bei 20° losen sich 4,25 Tl. in 100 Tl. Wasser. Das Chlorid schmilzt bei 89°.

Die Verbindung tauscht ihr Chloratom mit großer Leichtigkeit gegen Ammoniakreste aus, z. B. gegen NH_2, $NH \cdot C_6H_5$ u. s w.

1-Chlor-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosaure (F. ULLMANN und E HERRE, *A.* **366**, 111 [1909]). Man löst 27,5 Tl 1-chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosaures Kalium, das bei 115° getrocknet wurde, in 69 *Vol-Tl.* rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) auf und laßt langsam eine Mischung von 19,2 *Vol-Tl.* derselben Schwefelsäure und ebensoviel Salpetersaure (1,5) zufließen, indem man durch außere Kuhlung die Temperatur auf 20° hält Dann erwärmt man 4—5ʰ auf 90—94° und gießt am nachsten Tage auf 450—500 Tl Eis. Durch gesattigte Kaliumchloridlosung fällt man das Kaliumsalz der Säure aus Die Ausbeute beträgt etwa 26 Tl. eines 90%igen Produktes. Aus dem chlorbenzolsulfosauren Natrium erzielt man bei entsprechender Verarbeitung eine Ausbeute von 86,2% d Th. an chlordinitrobenzolsulfosaurem Natrium. Der Verlauf der Nitrierung kann durch Barytwasser kontrolliert werden. Hierbei gibt die Dinitroverbindung sofort das fast unlösliche dinitrophenolsulfosaure Barium, während Chlornitrobenzolsulfosäure in ihr leicht losliches Salz ubergeht.

Das Kaliumsalz bildet weiße Blättchen oder Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich, sehr leicht in heißem, sehr schwer in Alkohol. Das Chlor ist äußerst reaktionsfähig, so daß es schon beim Lösen der Säure in Alkalien gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Ebenso reagiert die Säure glatt mit Anilin u. s w.

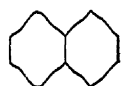
Hexahydrobenzol.

Cyclohexan, C_6H_{12}, kommt im rumänischen, russischen und galizischen Petroleum vor. In reinem Zustand bildet es eine Flüssigkeit *Schmelzp.* 6,5°; Kp_{755} 81°; $D^{18,7}$ 0,7808 Künstlich wird es durch Reduktion von Benzol mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem, reduziertem Nickel in glatter Reaktion dargestellt, am besten bei einer Temperatur von 170–200° (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Ann. Chim.* [8] **4**, 319, 360 [1905]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 1284 [1901]; P. SABATIER und A. MAILHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 240 [1903]; TETRALINGESELLSCHAFT M. B. H., *D. R. P.* 305 104; DAYTON METAL PRODUCTS CO., *E. P.* 150991 [1919]; A. E. OSTERBERGER, E. C. KONDALL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 2616 [1920]). Das Benzol muß völlig schwefelfrei sein. Darstellung mit Hilfe von Platinschwarz s. R. WILLSTÄTTER und V. HATT, *B.* **45**, 1471 [1912]. Wird als Motorbetriebsstoff verwendet.

Literatur: *Chem. Trade Journ.* **38**, 59 [1906] – E. GRANDMOUGIN, *Technique moderne* **5**, 217 [1913] – H. E. FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Berlin 1924.

F. Ullmann und *G. Cohn*

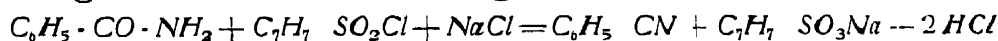
Benzonaphthol (*Heyden*), Naphtholum benzoicum, durch Benzoylieren von β-Naphthol gewonnen, bildet ein farb- und geruchloses Pulver vom *Schmelzp.* 110°, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. In Dosen von 0,25–0,5 *g* mehrmals täglich als Darmantisepticum.

$—O \cdot CO \cdot C_6H_5$

Zernik.

Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$, ist ein farbloses, nach Bittermandelöl riechendes Öl. *Schmelzp.* – 12,9°; *Kp* 190,7°; Kp_{10} 69,1°, D^{15}_{15} 1,0102; D^{23}_{4} 1,001 Es wurde von G KRAEMER und A. SPILKER (*B.* **23**, 78 [1890]) im Steinkohlenteer nachgewiesen, u zw. seinem *Kp* entsprechend in der Carbolölfraktion. Man isoliert es nicht aus dem Teer, sondern stellt es aus Anilin nach der von T. SANDMEYER (*B.* 17, 2653 [1884]) angegebenen Methode her.

Zu einer warmen Losung von 25 Tl. Kupfervitriol in 150 Tl. Wasser gießt man eine Losung von 28 Tl. 96%igem Cyankalium Man erhitzt die Flussigkeit auf 90° und laßt eine Diazobenzollosung langsam hinzufließen Letztere wird aus 9,3 Tl. Anilin, 80 Tl Wasser, 20,6 Tl Salzsaure (*D* 1,17) und einer Lösung von 7 Tl Natriumnitrit wie üblich erhalten Das Nitril wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, mit Natronlauge und Schwefelsaure gewaschen und fraktioniert Die Ausbeute betragt 60% d. Th.

Recht gute Resultate scheint auch das Verfahren des *D R P* 380323 von *M L. B.* zu geben Gemaß der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + C_7H_7\ SO_2Cl + NaCl = C_6H_5\ CN + C_7H_7\ SO_3Na - 2\,HCl$$

wird ein Gemenge von 121 Tl. Benzamid, 190,5 Tl p-Toluolsulfochlorid mit 80 Tl gegluhtem und fein gepulvertem *NaCl* unter Rühren auf 100–130° erhitzt, wobei *HCl* entweicht Nach beendigter Umsetzung wird durch starkeres Erhitzen das gebildete Benzonitril abdestilliert.

Auch durch Erhitzen von benzolsulfosaurem Natrium mit Natriumcyanid und Sand (F A STRAUSS, *A P.* 1 367 893 sowie *Chem metallurg Engin* **24**, 638, 697 [1921]) soll sich das Nitril gut erhalten lassen Die von W WEITH (*B.* **6**, 419 [1873]) angegebene Umwandlung von Thioharnstoffen in Nitrile wurde im *D R P* 259 363 von *Bayer* etwas verbessert, indem man Diphenylthioharnstoffe mit Eisenpulver und Maschinenol erhitzt, und ferner im *D R P* 259 364 (*Bayer*) gezeigt, daß auch Phenylsenfol auf die gleiche Weise in Benzonitril verwandelt werden kann Technische Bedeutung kommt diesen Verfahren jedoch ebensowenig zu wie der im *D. R P* 293 094 (4*gra*) bzw 327 049 (K W ROSENMUND) beschriebenen Umsetzung von Chlorbenzol mit Cyaniden

Wenn das Benzonitril auch aus dem Steinkohlenteer nicht als solches gewonnen wird, so wird es doch in einigen Teerdestillationen in Gestalt von Benzoesäure nach dem *D. R. P.* 109122 der A-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE zugute gebracht. Zu diesem Zwecke wird das mittels verdünnter Natronlauge von den

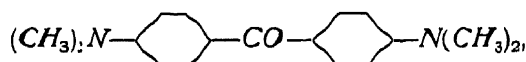
Phenolen befreite, ausgelaugte Carbolol mit Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,4 so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Die am Boden gesammelte, wässerige Schicht von benzoesaurem Natrium wird zunächst mit Kohlensäure von Resten von Phenolen befreit und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Die aus Teer gewonnene Benzoesäure hat vor der synthetischen, aus Toluol hergestellten den Vorzug, absolut frei von Chlor zu sein (vgl. auch Benzoesaure, Bd. II, 226)

Benzonitril liefert bei der katalytischen Reduktion Benzylamin (*B.* **56**, 1995, 2260 [1923]) Durch Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat bei Gegenwart von salzsaurem Anilin entsteht Benzamidsulfat, das leicht in Benzamid verwandelt werden kann (*A. P.* 1 581 621). Durch Erhitzen mit Aluminiumsulfid und Natriumsulfat geht es in Thiobenzamid (K. KINDLER, *D. R. P.* 370 973) über. Es ist ferner zur Schädlingsbekämpfung vorgeschlagen worden (J. H. HORST, *D. R. P.* 370 750).

J. Sielisch (*Weger*).

Benzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entdeckt von PELIGOT (*A.* **12**, 41 [1834]), bildet große rhombische Prismen vom *Schmelzp.* 49°, krystallisiert aber unter bestimmten Bedingungen in monoklinen Prismen vom *Schmelzp.* 26°, die leicht unter Wärmeentwicklung in die erste Modifikation übergehen (R. MEYER, *B* **22**, 550 [1889]). Kp_{754} 305,7°; Kp_0 95°, D_{50}^{50}, 1,0976. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Man stellt sie durch Einwirkung von Benzoylchlorid (750 Tl.) auf Benzol (750 Tl.) in Schwefelkohlenstofflösung (750 Tl) bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid (1000 Tl.) dar (Ausbeute 750 Tl.) und reinigt sie durch Destillation (A. FRIEDEL und J. CRAFTS, *Ann. Chim.* [6] 1, 510, 518 [1884]; dieselben und E. ADOR, *B.* **10**, 1854 [1877]; K. ELBS, *Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 465 [1887]). Auch sublimiertes Eisenchlorid ist ein gutes Kondensationsmittel (NENCKI, STOBER, *B.* **30**, 1768 [1897]). Darstellung aus Phosgen und Benzol s. FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, a. a. O.; *BASF, D. R P.* 403 507. Durch Erhitzen von Benzoyl-o-benzoesaure mit 1—3% Kupfer auf 250—270° entsteht Benzophenon in einer Ausbeute von 86% (*Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 571) Benzophenon findet nur für wissenschaftliche Zwecke Verwendung. Von seinen Derivaten sind technisch wichtig

p,p-Tetramethyldiaminobenzophenon,

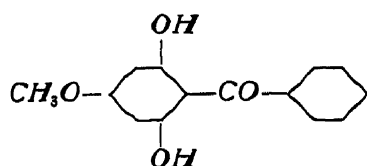
$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2,$$

MICHLERsches Keton. Dieses besteht in reinem Zustande aus fast farblosen, silberglänzenden Blattern vom *Schmelzp.* 174° und siedet unter erheblicher Zersetzung über 360° Es ist leicht loslich in Alkohol und Äther Bei der Reduktion liefert es Tetramethyldiaminobenzhydrol, bei der Sulfurierung Mono- und Disulfosauren, beim Erhitzen mit Salmiak und Zinkchlorid Auramin, bei der Kondensation mit Dimethylanilin Krystallviolett; desgleichen vereinigt es sich mit anderen aromatischen Basen (z B Phenyl-α-naphthylamin) wie auch mit Phenolen. Durch Erhitzen mit Benzylchlorid lassen sich die Methylgruppen sukzessive gegen Benzylgruppen austauschen (*BASF, D. R P.* 72808).

MICHLERs Keton entsteht beim Kochen von Auramin oder Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol mit Salzsäure. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin (W. MICHLER, *B.* **9**, 716 [1876]; derselbe und CH DUPERTUIS, *B* **9**, 1900 [1876], **20**, 2844 [1887]). Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgen in Dimethylanilin ein, bis letzteres 1/2 *Mol.* des Gases aufgenommen hat. Der erhaltene Krystallbrei, welcher größtenteils außer salzsaurem Dimethylanilin, Dimethylaminobenzoylchlorid $(CH_3)_2N-C_6H_4-COCl$ enthalt, wird hierauf langere Zeit in einem geschlossenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt Man kann auch 10% $ZnCl_2$ hinzufügen und braucht dann nur auf 60—80° zu erwärmen Unverändertes Dimethylanilin wird mit Wasserdampf abgeblasen. Das Keton scheidet sich blau gefärbt ab. Es wird zur Reinigung in Salzsäure gelöst und aus dem

Filtrat mit Natronlauge in hellen Flocken ausgefällt, die man nötigenfalls aus Alkohol umkrystallisieren kann. Sehr gut läßt sich das Keton auch aus Auramin bzw. aus den bei seiner Gewinnung entstehenden Abfällen durch Hydrolyse mit Säuren herstellen.

Die Base dient zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie Krystallviolett, Äthylviolett, Säureviolett BN und 6 BN, Viktoriablau 4 R, R und B, Wollgrün S und insbesondere von Auramin.

In ganz analoger Weise stellt man ***Tetraäthyldiaminobenzophenon*** dar (W. MICHLER und A GRADMANN, *B* **9**, 1914 [1876]). Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen Blättchen vom *Schmelzp.* 95—96° und findet zur Fabrikation von Nachtblau und Alkaliviolett 6 B Verwendung.

Erwähnt sei ferner das ***Cotoin***, ein Methyltrioxybenzophenon, das sich in der Cotorinde findet. Es wird daraus durch Ausziehen mit Äther und Krystallisation des Rückstandes aus Petroläther oder über das Kalksalz gewonnen. Gelbe, bei 130—131° schmelzende Krystalle, von beißendem Geschmack, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther löslich. Als Antidiarrhoicum und gegen den Nachtschweiß der Phthisiker in Dosen von 0,1—0,2 *g*. *G. Cohn*

$CH_3O-C_6H_2(OH)_2-CO-C_6H_5$

Benzosalin, Benzoylsalicylsäuremethylester (CHEM. WERKE GRENZACH A. G.). Die dem Benzosalin zugrunde liegende Benzoylsalicylsäure wird nach *D. R. P.* 169 247 dargestellt, indem man Dinatriumsalicylat mit durch Benzin, Äther od. dgl. verdünntem Benzoylchlorid behandelt, aus dem entstandenen benzoylsalicylsauren Natrium die freie Säure, zweckmäßig mit Essigsäure, abscheidet und diese verestert. Benzosalin bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 84—85°, unloslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Ather. Als mildes Salicylsäurepräparat empfohlen. *Zernik*

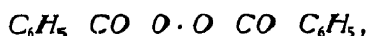
$C_6H_4\langle^{O \cdot CO \cdot C_6H_5}_{CO_2 \cdot CH_3}$

Benzotrichlorid s. Toluol.

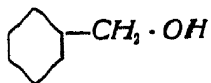
Benzoylchlorid s Benzoesäure, Bd. **II**, 226

Benzoylieren s Acylieren, Bd. I 173.

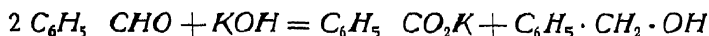
Benzoylsuperoxyd, Dibenzoylperoxyd, Benzoylperoxyd,

$$C_6H_5\ CO\ O \cdot O\ CO\ C_6H_5,$$

bildet farb- und geruchlose Krystalle vom *Schmelzp* 106—108°, die beim Erhitzen verpuffen. Beim Erhitzen unter Druck entstehen CO_2 und 40 % Diphenyl (F FICHTER und A. FRITSCH, *Helv chim Acta* **6**, 329 [1922]). Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol Es ist ein starkes Oxydationsmittel. Man erhalt die Verbindung leicht und in guter Ausbeute durch Schutteln von Benzoylchlorid mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Natronlauge (s. PECHMANN und VANINO, *B.* **27**, 1511 [1894]; BAEYER und VILLIGER, *B* **33**, 1575 [1900]) sowie auch durch Behandlung von Natriumsuperoxyd in wässeriger Losung mit Benzoylchlorid (NEMKI und ZALESKI, *Ztschr. physiol. Chem.* **27**, 493 [1899]) Für gute Kuhlung ist Sorge zu tragen. Für die meisten Verwendungszwecke ist feinste Verteilung des Produktes erforderlich. Eine solche erzielt man z. B. durch längeres Vermahlen in rotierenden, mit Porzellankugeln beschickten Holzfässern unter Zusatz von Wasser, Benzol u s w (NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP VEREENIGDE FABRIEKEN VAN CHEMISCHE PRODUKTEN, *D R P* 411 105; *E P* 200508 [1923]; *F. P* 568 212). Noch zweckmäßiger ist es, das Benzoylsuperoxyd schon bei der Darstellung auf einem Substrat, z B. Quarzmehl, Calciumphosphat, Kieselsäuregel u. s. w., niederzuschlagen (NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP INTERNATIONALE OXYGENIUM MAATSCHAPPIJ „NOVADEL", *D. R P.* 441 808) 280 *g* Benzoylchlorid läßt man langsam unter dauernder Kühlung bei 10° nicht ubersteigender Temperatur und gutem Umrühren zu einem Gemisch von 1300 *g* Wasserstoff-

superoxydlösung von 3%, 280 g Natronlauge von 33% und 800 g feinst gemahlenem Quarzmehl zufließen, wobei man vorteilhaft im Anfang den Zulauf des Chlorids langsam erfolgen laßt Nachdem letzteres zugegeben, rührt man noch einige Zeit, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Man erhält so eine weiße, milchige, gut filtrierbare Suspension. Man nutscht diese ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet bei mäßiger Temperatur. Benzoylsuperoxyd dient unter dem Namen Lucidol als Bleichmittel für Fette und Öle, (LÜDECKE, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, II, 1301) Man braucht es ferner in großen Mengen zum Bleichen und Entfärben von Mehl (M. JAVILLIER, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 198) Für diesen Zweck wird es, auf Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ niedergeschlagen, als Novadelox in den Handel gebracht (D. MAROTTA und F. DI STEFANO, *Annali Chim. appl.* **16**, 191 [1926]), u. zw. soll ein Gemisch von 5 Tl. Benzoylsuperoxyd, 15 Tl. Calciumphosphat zum Bleichen von 100 000 Tl. Mehl ausreichen. Verwendung zum Entfarben von Celluloidabfällen: J. M. WEISS, *A. P.* 1 547 187 Benicur, VEREINIGTE CHEM. WERKE A.-G, Charlottenburg, heißt Benzoylsuperoxyd, wenn es zum Desinfizieren eiternder Wunden gebraucht wird. Sicherung von Feldfrüchten gegen Insektenfraß mit Hilfe von Benzoylsuperoxyd: E. AMME, *D. R. P.* 393449. Erhohung der Aktivität von Hefe durch Benzoylsuperoxyd: I. VAN LOON, *E. P.* 248 373 [1926]) Über die Verwendung in der Kautschukindustrie s. *Ind. engin. Chem.* **1928**, 294. *G Cohn.*

Benzylalkohol ist der einfachste aromatische Alkohol. Als Bestandteil des Peru- und Tolubalsams war er bereits längere Zeit bekannt. Die Auffindung in den wertvollsten Blütenolen hat aber erst die Bedeutung dieses Alkohols und seiner Ester für die Riechstoffindustrie dargetan. Im freien Zustande, bzw. als Acetat, Benzoat, Salicylat, findet er sich im Jasminblütenöl (HESSE, *B* **32**, 565 [1899]; SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht **1899**, I, 27), in den Cassieblütenolen (SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht **1899**, II, 58; **1903**, II, 14; **1904**, I, 21), im Ylang-Ylang-Öl (V. SODEN und ROJAHN, *B.* **34**, 2809 [1901], SCHIMMEL & CO., Geschaftsbericht **1902**, I, 64, **1903**, I, 79), Tuberosenblütenöl (HESSE, *B.* **36**, 1459 [1903]), Hyazinthenol (ENKLAAR, *Chem. Weekbl.* 7, 1 [1910]), Goldlackblütenöl (KUMMERT, *Chem.-Ztg.* **35**, 667 [1911]) und im Öl von Robinia pseudacacia (ELZE, *Chem.-Ztg.* **34**, 814 [1910]) Interessant ist der Nachweis eines Glucosids des Benzylalkohols im Mais durch CIAMICIAN und RAVENNA (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] **20**, I, 392)

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$

Darstellung. *a)* Aus Benzaldehyd 100 *kg* Benzaldehyd werden mit einer Losung von 90 *kg* Atzkali in 60 *kg* Wasser geschuttelt, bis eine gute Emulsion gebildet ist. Nach eintagigem Stehen wird wenig Wasser zur Emulsion gegeben, bis das nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5\ CHO + KOH = C_6H_5\ CO_2K + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$$

entstehende Kaliumbenzoat eben gelost ist. Der in der Lösung gelost bleibende Anteil des Benzylalkohols wird durch Extraktion mit Ather gewonnen (R MEYER, *B* **14**, 2394 [1881])

Man kocht 100 *kg* Benzaldehyd mit 50 *kg* Soda und 600 *l* Wasser 5h, laßt dann langsam 30 *kg* 50%ige Natronlauge zufließen, bis der Aldehydgeruch vollstandig verschwunden ist. Dann destilliert man den Benzylalkohol ab und rektifiziert ihn im Vakuum Ausbeute quantitativ

b) Aus Benzylchlorid Man erhitzt 126,5 *kg* sorgfaltig fraktioniertes Benzylchlorid mit 500 *l* Wasser und 110 *kg* 95%iger Soda 5—6h unter energischem Rühren auf 80° und, sobald die Kohlendioxydentwicklung aufgehort hat, zum schwachen Sieden (B LORGES, *Rev Chim Ind.* **34**, 51 [1925])

Der aus Benzylchlorid gewonnene Benzylalkohol ist meist mit gechlorten Produkten verunreinigt und riecht dann hie und da stechend. Fur Zwecke der Parfümerie ist daher die Darstellung aus Benzaldehyd vorzuziehen. Unreinen Benzylalkohol kann man durch Überfuhrung in seine Verbindung mit Calciumchlorid, die mit Benzol gut ausgewaschen und dann durch Wasser in ihre Bestandteile zerlegt wird, reinigen (MONTANNA, *A P.* 1 416 859)

Eigenschaften Der aus naturlichen Quellen oder synthetisch dargestellte Benzylalkohol ist eine schwach aromatisch, beim Stehen infolge Bildung von Benzaldehyd etwas nach bitteren Mandeln riechende, farblose Flüssigkeit, vom *spez. Gew.* 1,046—1,050 bei 15°, n_D^{20} 1,538—1,541, die bei 205,5—206° unzersetzt siedet.

Benzylalkohol löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, auch in sehr verdünntem Alkohol (1,5 *Vol.* 50%igem, 8–9 *Vol.* 30%igem) sowie auch in 35 *Vol.-Tl.* Wasser Letzterer Umstand ist die Ursache, daß bei der Destillation von Blüten, die Benzylalkohol oder seine Ester enthalten, ein großer Teil des wertvollen Öls im Destillationswasser gelöst bleibt und aus diesem durch Extraktion gewonnen werden muß, wenn man die Ölausbeute genau ermitteln will. Durch Behandlung mit Luft bei Gegenwart von Katalysatoren kann Benzylalkohol bequem zu Benzaldehyd oxydiert zu werden (*BASF, D R. P.* 397212).

In ätherischen Ölen läßt sich der Benzylalkohol, wenn er in größeren Mengen vorhanden ist, durch Fraktionieren des ev. verseiften Öles und durch Oxydation zu Benzoesäure bzw. Benzaldehyd nachweisen. Zur genauen Isolierung und quantitativen Bestimmung des freien Alkohols verfährt man in der Weise, daß das Öl acetyliert und das dabei entstehende Benzylacetat (s. d.) nach dem Verfahren von HESSE und MÜLLER ermittelt wird. Charakteristische, zur Identifizierung geeignete Derivate sind: das Phenylurethan, *Schmelzp.* 78°, der saure Phthalsäureester, *Schmelzp.* 106–107°, oder das Semicarbazon des Brenztraubensäurebenzylesters, *Schmelzp.* 176°.

Anwendung Benzylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für Celluloseacetat. Die weitaus größte Menge dient zur Herstellung von Lacken. Seit seinem Nachweis in den Blütenölen hat Benzylalkohol ferner eine reichliche Anwendung zur Darstellung von künstlichen Nachbildungen dieser Naturprodukte sowie als Verdünnungsmittel, z. B. bei Darstellung alkoholfreier Parfümerien, gefunden.

G. Cohn (A. Hesse)

Dibenzyläther, $C_6H_5\ CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Farb- und geruchlose Flüssigkeit. *Kp* 295–298°; Kp_{20} 200–201°; D^{15} 1,035. Flammp. 135°. Entsteht aus Benzylalkohol durch Erhitzen mit etwa 30%iger Schwefelsäure auf 200–220° (MEISENHEIMER, *B* **41**, 1421 [1908]) oder beim Erwärmen mit *konz.* Schwefelsäure auf dem Wasserbade (WEGSCHEIDER, *Monatsh Chem* **21**, 634 [1900]), ferner durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumbenzylat (LOWE, *A.* **241**, 374 [1887]). Verwendung (Erganol) als Weichhaltungsmittel für Celluloseester (A NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 566 [1927])

Benzylacetat, Essigsäurebenzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO\ CH_3$. Dieser Ester des Benzylalkohols ist für die Riechwirkung einiger wertvoller Blütenöle von Wichtigkeit, insbesondere des Jasminblütenöls, in welchem er zu 65% vorkommt (HESSE, *B.* **32**, 565, 765, 2611 [1899]; **33**, 1585 [1900]), und des Gardeniablütenöls, welches nach PARONE (Boll. Chim. Farm. **41**, 489; *Chem Ztrlbl* **1902**, II, 703) zum größten Teil aus Benzylacetat besteht Auch im Ylang-Ylang-Öl (SCHIMMEL & Co, Geschäftsbericht **1903**, I, 79) ist Benzylacetat enthalten

Darstellung 1 Durch 2stündiges Kochen von Benzylalkohol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart geringer Mengen wasserfreien Natriumacetats oder durch Erwärmen von Benzylalkohol mit dem doppelten Gewicht einer Lösung von 5 Tl *konz* Schwefelsäure in 95 Tl Eisessig auf dem Wasserbade Befreiung des Benzylacetats von unverändertem Benzylalkohol mittels Boressigsäureanhydrids s. ANTON DEPPE SÖHNE, Hamburg, und F O ZEITSCHEL, *E P.* 252 570 [1925], *F P.* 601 935

2 Benzylchlorid wird mit etwas mehr Kaliumacetat, als der Theorie entspricht, längere Zeit erhitzt (CANNIZZARO, *A* **96**, 246 [1855]). Hierbei dient zweckmäßig Eisessig als Verdünnungsmittel (SEELIG, *Journ prakt Chem* [2] **39**, 164; *D R. P* 41507) oder Benzylacetat selbst Erhitzt man z B 130 Tl Benzylchlorid und 120 Tl Kaliumacetat unter Zusatz von 100 Tl Benzylacetat 10–12h unter Rühren, die Temperatur von 180° nicht überschreitend, so erzielt man eine Ausbeute von 87–90% an Ester (*Bayer, D. R. P* 387 453)

Das erste Verfahren ergibt besser riechende, chlorfreie Produkte

Eigenschaften. Farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit, D_{15} 1,062, Kp_{762} 215,5–216°.

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung dieses Esters in ätherischen Ölen geschieht in folgender Weise Das Öl oder die zwischen 205–225° übergehende Fraktion des betreffenden Öles wird mit einer ständig durch Zusatz geringer Mengen Essigsäure schwach sauer zu haltenden wässerigen $KMnO_4$-Lösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt Hierbei werden alle hydroaromatischen Alkohole

und deren Ester zerstort Durch Extraktion der Oxydationslosung mit Ather wird das quantitativ unangegriffen zuruckbleibende Benzylacetat gewonnen und kann durch Analyse oder Verseifung in die Komponenten identifiziert werden (HESSE und MULLER, *B* **32**, 773).

Anwendung. Zur Darstellung künstlicher Blütenole, z B Jasminblütenöl (H und E. ERDMANN, *D. R. P.* 122 290; HEINE & Co., *D. R. P.* 132 425) und Fruchtäther. *G. Cohn* (*A. Hesse*)

Benzylbenzoat, Benzoesäurebenzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist ein dickes Ol von schwachem Geruch, das in starker Kälte zu Nadeln und Blattern erstarrt. *Schmelzp.* 21°; *Kp* 323–324° (korr.). Kp_{45} 56°; D^{19} (flüssig) 1,1224. Löslich in 1,5–2 *Vol.* 90%igem Alkohol Findet sich reichlich im Perubalsamöl und ist auch im Tolubalsamol, Storaxöl, Tuberosenöl und Ylang-Ylang-Öl nachgewiesen worden. Zur Darstellung kann man Benzylalkohol mit Benzoylchlorid verestern (CANNIZZARO, *A.* **90**, 254 [1854]) oder Benzylchlorid mit Kaliumbenzoat umsetzen, ein Prozeß, der recht glatt verläuft, wenn man als Katalysator eine kleine Menge Trimethylamin zusetzt und eine Temperatur von 95–100° innehält (*BASF, D. R. P.* 268.621) Doch bedient man sich im großen eines eigenartigen Verfahrens, das von CLAISEN (*B.* **20**, 649 [1887]; s. auch BERKELEY, *Journ. chem. Soc. London* **109**, 520 [1916]) angegeben wurde.

100 *kg* Benzaldehyd (absolut wasserfrei) werden in einem offenen emaillierten Kessel auf 40° erwarmt. Man laßt unter kraftigem Ruhren in etwa 3′ eine Losung von 790 *g* Natrium in 12 *kg* Benzylalkohol hinzulaufen. Es tritt eine energische Reaktion ein mit einer Temperatursteigerung auf etwa 230°. Nach dem Erkalten der Masse gibt man 50 *l* Wasser und etwa 1 *kg* Essigsäure hinzu, hebt das Ol ab, wäscht es mit Wasser und fraktioniert es im Vakuum. Kp_{12} 140° Ausbeute 98 *kg* Benzylbenzoat und 10 *kg* Benzylalkohol

Man erwarmt 100 *kg* Benzaldehyd in einem alten emaillierten Kessel auf 40° und streut unter kraftigem Ruhren 1 *kg* trockenes Natriummethylat langsam hinein, ruhrt noch einen Moment und deckt dann sofort mit einem Holzdeckel, den man beschwert, zu. Unter heftiger Reaktion erwarmt sich die Masse auf 230° Nach dem Erkalten leitet man direkten Dampf in den festen Brei ein, trennt das abgeschiedene Benzylbenzoat vom Wasser und fraktioniert es im Vakuum

Verwendung. Benzylbenzoat dient als Weichmachungsmittel in der Celluloselackindustrie (Ergol, *Chem.-Ztg.* **51**, 566 [1927]), als Hartungsmittel für Kunstharze (s. *E. P* 235 589, 235 595 [1925]), als Losungs- und Fixierungsmittel für flüchtige Riechstoffe, z. B. Moschus (HESSE, *D. R. P.* 266 876, HEGEL, Deutsche Parfümerie-Ztg **2**, 40 [1916]). 1 *kg* Benzylbenzoat lost etwa 200 *g* künstlichen Moschus. HESSE (*D. R. P.* 251 237, 266 876) empfiehlt die Verbindung statt der Fette und Ole zur Maceration und Enfleurage von Blüten. Für therapeutische Zwecke ist Benzylbenzoat unter dem Namen Peruscubin (*Agfa*) im Handel Eine 25%ige Losung in Ricinusol dient als Peruol gegen Krätze. Zur Bekämpfung von Asthma, Keuchhusten u s w. als Spasmodine empfohlen, zu gleichem Zweck in 20%iger alkoholischer Losung (Livonal)

Benzylisovalerianat, Isovaleriansäurebenzylester, C_6H_5 $CH_2 \cdot O$ CO $CH_2 \cdot CH$ $(CH_3)_2$ ist ein angenehm riechendes Öl *Kp* 245°, Kp_{25} 136° Verbindung wird in ublicher Weise aus Benzylchlorid und isovaleriansaurem Natrium, aus Benzylalkohol mit Isovaleriansäureanhydrid oder mit Isovalerylchlorid und Pyridin u s w gewonnen (*Bayer, D R. P* 165 897) P SABATIER und A MAILHE (*Compt rend Acad Sciences* **152**, 494 [1911]) erhalten den Ester, indem sie die Dampfe von Benzylalkohol und Isovaleriansäure bei 280–300° über Titandioxyd leiten Verwendung als Losungs- und Weichmachungsmittel in der Celluloselackindustrie Eine Mischung mit Campher ist Spasmyl (krampfstillendes Mittel)

Benzylsalicylat, Salicylsäurebenzylester, C_6H_5 $CH_2 \cdot O$ CO C_6H_4 OH Farbloses, dickes, schwach angenehm riechendes Ol Kp_{26} 208°, Kp_{10} 186–188°. Darstellung durch Erhitzen von salicylsauren Salzen mit Benzylchlorid auf 130 bis 140° (*Agfa, D. R. P* 119 463) Zusatz von etwas Diathylamin befordert die Reaktion (VOLWILER und VLIET, *Journ. Amer. chem Soc.* **43**, 1673 [1921]) Ausbeute 85%. Verwendung in der Celluloselackindustrie, als Fixateur in der Riechstoffindustrie (*Agfa*-Fixateur, *D. R. P* 144 002).

Dibenzylphthalat, Phthalsauredibenzylester, $C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, krystallisiert in Prismen vom *Schmelzp.* 43°. Kp_{15} 277° (korr.). Darstellung durch Erhitzen von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid mit Benzylalkohol (BISCHOFF und V. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4093 [1902]). Verwendung in der Celluloselackindustrie (*Chem.-Ztg.* **51**, 567 [1927])

Dibenzylsuccinat, Bernsteinsäuredibenzylester, Blättchen oder Säulen. Geruchlos. *Schmelzp.* 49—50°, Kp_{14} 238°. Darstellung durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid auf 180—190° (BISCHOFF und V. HEDENSTRÖM, *B* **35**, 4079 [1902]) oder aus Succinylchlorid mit Natriumbenzylat (R MEYER und MARX, *B.* **41**, 2460 [1908]). Verwendung als Lösungs- und Weichmachungsmittel in der Celluloselackindustrie, therapeutisch als krampfstillendes Mittel, bei Nausea und anderen Intestinalstörungen. Handelsnamen. Bensuccin, Esterol, Spasmine.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß neuerdings Benzylester der Naphthensäuren als antiparasitäre Mittel empfohlen werden (ERDÖL- UND KOHLEN-VERWERTUNGS-AKT.-GES. und F. ZERNIK, *D. R. P.* 373 849, 402 992) *G. Cohn.*

Benzylanilin s. Anilin, Bd. **I**, 475.

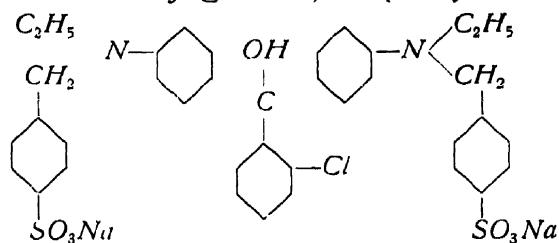
Benzylchlorid s Toluol.

Benzyl-Farbstoffe (*Ciba*) sind saure Wollfarbstoffe, die im schwefelsauren Bade gefärbt werden. Sie ziehen auch neutral und sind daher für Halbwolle geeignet; da sie chrombeständig sind, können Chromfärbungen damit abgetönt werden. Hierhin gehören·

Benzylblau B und S, Triphenylmethanfarbstoffe, mäßig lichtecht, aber schwefel-, carbonisier- und dekaturecht.

Benzylbordeaux B, Azofarbstoff, färbt gut gleich, Baumwolleffekte nur spurenweise, und ist wasser- und schwefelecht

Benzylechtblau BL, GL, 3 GL sind wasch- und lichtecht und von lebhaftem Farbton, daher auch viel für Seide verwendet.

Benzylgrün B, Triphenylmethanfarbstoff, erhalten durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure und Oxydation der Leukodisulfosäure Blaugrünes Pulver, in Alkohol löslich, färbt gut gleich, ist wasser-, walk- und schwefelecht, chrombeständig und eignet sich auch für Wolldruck, Seide und Halbwolle.

Benzylviolett 4 B, 5 BN, 6 B, 10 B, 5 R, Triphenylmethanfarbstoffe, schwefel- und dekatur-, aber wenig lichtecht, mit wenig Säure ziehend *Ristenpart*

Berberisalkaloide. Unter diesem Namen faßt man das Berberin und mehrere mit ihm in den Pflanzen vergesellschaftet auftretende Alkaloide zusammen

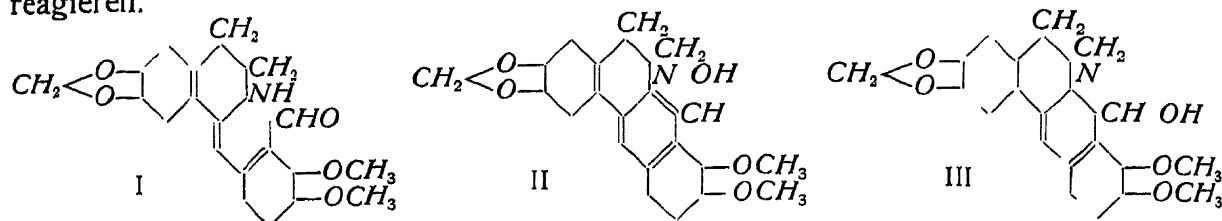
Berberin, $C_{20}H_{19}NO_5$, findet sich in einer sehr großen Anzahl von Pflanzen verschiedener Familien vor, hauptsächlich in den Berberisarten und hier insbesondere in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (etwa 1,3%) neben Oxyacanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$, und Berbamin, $C_{19}H_{19}NO_3$, ferner kommt es reichlich (bis zu 4%) neben Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, und Canadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, in der Wurzel von Hydrastis canadensis vor Das Vorkommen in den Rinden von Geoffroya jamaicensis und Xanthoxylum clava hat dem Alkaloid auch die anderen Namen Jamaicin bzw. Xanthopikrit gegeben

Das Berberin (II) ist nur in wässeriger Lösung, die alkalisch reagiert und braun gefärbt ist, bekannt, es ist eine quaternäre Base, die sich beim Versuch, sie in den festen Zustand überzuführen, in eine isomere Base von aldehydartigem Charakter,

Berberinal (I), umlagert, es kann aber auch als Pseudobase (Carbinolform [III]) reagieren.

I: CH_2, $CH_2{<}^{O}_{O}$, CH_2, NH, CHO, $-OCH_3$, $-OCH_3$

II: CH_2, $CH_2{<}^{O}_{O}$, CH_2, $N\ OH$, CH, $-OCH_3$, $-OCH_3$

III: CH_2, $CH_2{<}^{O}_{O}$, CH_2, N, $CH\ OH$, $-OCH_3$, $-OCH_3$

In wässeriger Losung geht das Berberinal wieder in Berberiniumhydroxyd uber, und Säuren geben mit ihm Berberinsalze. Das in der Literatur als krystallisierte Verbindung beschriebene Berberin durfte wenigstens zum Teil als Berberinal anzusehen sein.

Von Interesse sind an dieser Stelle nur die Berberinsalze Fur die Gewinnung derselben werden die Eigenschaften des Berberins verwertet, mit Schwefelsaure ein in gelben Nadeln krystallisierendes, ziemlich schwer losliches saures Sulfat, $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot HSO_4$, und mit Aceton eine Doppelverbindung, $C_{20}H_{17}NO_4$ C_2H_6O, die sich leicht spalten läßt, zu bilden. Die zerkleinerte Droge wird mit essigsäurehaltigem Wasser oder besser mit Spiritus heiß ausgezogen, der geklärte Auszug zum dünnen Extrakt eingedampft, dieser zur Abscheidung des Berberinsulfats unter heftigem Ruhren in dunnem Strahle mit der 2—3fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt und das ausgeschiedene Sulfat aus Wasser umkrystallisiert Um hieraus die anderen Salze zu erhalten, wird es in der 20fachen Menge Wasser und der 10fachen Menge Aceton auf dem Wasserbade wieder zur Losung gebracht und der heißen Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefugt. Das Aceton-Berberin scheidet sich dann in Gestalt von öligen, beim kräftigen Schütteln krystallinisch erstarrenden Tropfen aus. Nach 12^h wird abgesaugt und das Produkt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Kocht man es mit verdünnten Sauren, so wird das Aceton abgespalten, und man erhalt das Berberinsalz der Saure, die man genommen hat. Andere Methoden zur Isolierung von Berberinsalzen finden sich im Kapitel Alkaloidgewinnung (Bd. **I**, 215) und im Referat einer Arbeit von E. SCHMIDT, *Pharmaz. Zentralhalle* **1920**, 252

Eine Synthese des Berberins aus Homopiperonylamin, Homoveratrumsaure und Methylal führten PICTET und GAMS aus (*B* **44**, 2480 [1911]) R D HAWORTH, W. H. PERKIN JUN. und J. RANKIN (*Journ. chem Soc. London* **125**, 1686 [1924]) erhielten bei der Wiederholung der Arbeit von PICTET und GAMS kein Berberin bzw Tetrahydroberberin, sondern Tetrahydroisoberberin

Die Berberinsalze besitzen eine gelbe Farbe, ihre Losungen sind optisch inaktiv. *Konz.* Schwefelsaure löst mit grunlichgelber Farbe, *konz* Salpetersaure mit gelber Farbe, aus der letzteren Losung scheidet sich alsbald das schwer losliche Nitrat aus. Die alkoholische Losung eines Berberinsalzes scheidet auf Zusatz einer alkoholischen Jodlosung oder einer Jodjodkaliumlosung jodwasserstoffsaures Berberinjodid in grünglanzenden Krystallflittern ab Charakteristisch ist auch die Bildung von Aceton-Berberin Die Bildung des Dijodids und der Acetonverbindung haben GORDIN (*Arch. Pharmaz.* **240**, 146 [1902]) und BAUER (Jahresber d Pharmacie **1908**, 229 aus Ztschr d allg osterr Apothekervereins **46**, 355 [1908]) benutzt, um Berberin in Pflanzenteilen nachzuweisen.

Zum Nachweis des Berberins im Hydrastisfluidextrakt schreibt *D A 6* vor, daß 1 Tropfen des Fluidextraktes 200 cm^3 Wasser deutlich gelb farbt Nach *Ph Helvet* IV benutzt man dagegen die Schwerloslichkeit des Nitrats zum Nachweis man versetzt 5 cm^3 Filtrat von einer Mischung aus 1 cm^3 Fluidextrakt und 9 cm^3 Wässer mit 1 cm^3 verdunnter Salpetersaure (4 + 6), innerhalb 10′ muß eine Ausscheidung von kleinen gelben Krystallen eintreten

Uber die Überfuhrung des Berberins in Hydrastinin s d.

Die Berberinsalze finden nur eine beschrankte arzneiliche Anwendung in Gaben von 0,05—0,25 als Tonicum und Stomachicum bei Blutungen sowie gegen Febris

intermittens. Selbst großere Dosen (1 *g*) uben noch keine giftige Wirkung aus. Der British Pharmaceutical Codex 1907 erwähnt fur arzneiliche Zwecke das Carbonat $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot HCO_3 + 2H_2O$, das Chlorhydrat $C_{20}H_{18}NO_4Cl + 2H_2O$, das Phosphat $(C_{20}H_{18}NO_4)_3PO_4 + H_3PO_4 + 5H_2O$ und das Sulfat $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot HSO_4$.

Literatur: GADAMER, *Arch Pharmaz* **239**, 648 [1901], **243**, 31 [1905] – GAZE, ebenda **228**, 607 [1890] bezuglich Aceton-Berberin, sowie A. PICTET und A GAMS, *B* **44**, 2480 [1911]

Das ***Hydrastin***, $C_{21}H_{21}NO_6$, soll nach *D. A. 6* in der Hydrastiswurzel in einer Mindestmenge von 2,5% enthalten sein Zur Darstellung dienen die Mutterlaugen von der Ausscheidung des Berberinsulfats (s d.), sie werden mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert. Andere Verfahren s Kapitel Alkaloidgewinnung, Bd. **I**, 215, sowie E. SCHMIDT, *Pharmaz. Zentralhalle* **1920**, 252. Das Hydrastin bildet weiße, glänzende, luftbestandige, krystallwasserfreie, bei 131° schmelzende, in der Losung alkalisch reagierende und linksdrehende Prismen (Ph U. St A VIII). Es ist unloslich in Wasser, leicht loslich in heißem Weingeist, in Chloroform und Benzol, von Salpetersaure wird es mit gelber Farbe gelöst, ebenso von *konz.* Schwefelsäure; diese Losung geht aber beim Erwärmen in eine violette über. Charakteristisch ist die blaue Fluorescenz, welche auftritt, wenn man die Lösung eines Kornchens Hydrastin mit etwas Permanganatlosung versetzt, und beim Verdünnen mit Wasser noch deutlicher wird (Bildung von Hydrastinin). Die Lösungen der Hydrastinsalze geben mit Kaliumbichromatlosung gelbe Niederschlage. Durch Oxydationsmittel geht das Hydrastin in Hydrastinin (s. d) über.

Die Salze des Hydrastins krystallisieren schwierig Von diesen hat das Erganzungsbuch des deutschen Apothekervereines das Chlorhydrat $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HCl$ aufgenommen Es ist ein weißes krystallinisches geruchloses Pulver von sehr bitterem Geschmack, welches sich sehr leicht in Wasser und Weingeist zu farblosen Flüssigkeiten von saurer Reaktion lost. Es kann dargestellt werden durch Auflosen der reinen Base (Bd **I**, 216) in der 3fachen Menge absoluten Alkohols, Neutralisieren mit der theoretisch errechneten Menge absolut alkoholischer Salzsäure und Eintragen dieser Losung in die etwa 30fache Menge Ather (*spez Gew.* 0,720) in dünnem Strahle unter heftigem Ruhren Nach etwa 2stündigem Stehen kann abgesogen, mit Ather nachgewaschen und bei etwa 40–60° getrocknet werden Das fertige Salz wird fein gesiebt

Zur Bestimmung des Hydrastins in der Wurzel und dem Extrakt (Extractum Hydrastis fluidum) haben verschiedene Arzneibucher Vorschriften angegeben

D A 6 schreibt folgendes vor 4 *g* mittelfein gepulvertes Hydrastisrhizom ubergießt man in einem Arzneiglas mit 40 *g* Ather und nach kraftigem Umschutteln mit 4 *g* Ammoniakflussigkeit und laßt das Gemisch unter haufigem, kraftigem Umschutteln ½ h lang stehen Nun fugt man 20 *g* Petroleumbenzin hinzu und schuttelt einige Minuten lang Nach dem Absetzen gießt man die atherische Losung moglichst vollstandig durch ein Wattebauschchen in ein Arzneiglas und gibt 2 *cm*³ Wasser hinzu Nachdem man das Gemisch kraftig durchgeschuttelt hat, filtriert man nach dem Absetzen 45 *g* der atherischen Losung (= 3 *g* Hydrastisrhizom) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kolbchen und destilliert die Flussigkeit bis auf einige Kubikzentimeter ab Nun gibt man 5 *cm*³ n/10-Salzsaure und 5 *cm*³ Wasser in das Kolbchen und erwarmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Athergeruches, fugt nach dem Erkalten 2 Tropfen Methylorangelosung hinzu und titriert mit n/10-Kalilauge bis zum Farbumschlage Hierzu durfen hochstens 3,04 *cm*³ n/10-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,96 *cm*³ n/10-Salzsaure zur Sattigung des vorhandenen Hydrastins erforderlich sind, was einem Mindestgehalt von 2,5% Hydrastin entspricht (1 *cm*³ n/10-Salzsaure = 0,03822 *g* Hydrastin, Methylorange als Indicator)

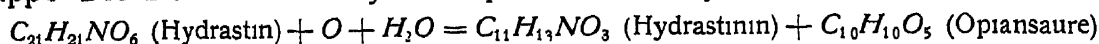
Die vom *D A 6* zur Bestimmung des Hydrastins im Extractum Hydrastis fluidum vorgeschriebene Methode lautet folgendermaßen 6 *g* Hydrastisfluidextrakt dampft man nach Zusatz von 12 *g* Wasser in einem gewogenen Kolbchen von etwa 100 *cm*³ Inhalt im siedenden Wasserbad auf etwa 6 *g* ein, fugt 1 *g* verdunnte Salzsaure hinzu und bringt die Flussigkeit mit Wasser auf ein Gewicht von 15 *g* Dann gibt man 1 *g* Talk hinzu, schuttelt kraftig um und filtriert 10 *g* der Losung (= 4 *g* Hydrastisfluidextrakt) durch ein trockenes Filter von 6 *cm* Durchmesser in ein Arzneiglas von 100 *cm*³ Inhalt, fugt 25 *g* Ather und nach kraftigem Durchschutteln 4 *g* Ammoniakflussigkeit hinzu Nachdem das Gemisch einige Minuten lang kraftig durchgeschuttelt ist, setzt man 15 *g* Petroleumbenzin hinzu und schuttelt von neuem einige Minuten lang Nach Zusatz von 1,5 *g* Tragantpulver schuttelt man hierauf kraftig noch so lange, bis sich die atherische Schicht vollstandig geklart hat, gießt 30 *g* der Athermischung (= 3 *g* Hydrastisfluidextrakt) durch ein Wattebauschchen in ein Kolbchen

und destilliert die Flussigkeit bis auf einige Kubikzentimeter ab Nun gibt man 5 *cm*³ $n/_{10}$-Salzsaure und 5 *cm*³ Wasser in das Kolbchen und erwarmt auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Athergeruches, fugt nach dem Erkalten 2 Tropfen Methylorangelosung hinzu und titriert mit $n/_{10}$-Kalilauge bis zum Farbumschlage Hierzu durfen hochstens 3,28 *cm*³ $n/_{10}$-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,72 *cm*³ $n/_{10}$-Salzsaure zur Sattigung des vorhandenen Hydrastins erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 2,2% Hydrastin entspricht (1 *cm*³ $n/_{10}$-Salzsaure = 0,03822 *g* Hydrastin, Methylorange als Indicator)

Eine Methode zur Bestimmung des Berberins geben R. WASICKY und M. JOACHIMOWITZ im *Arch. Pharmaz.* **255**, 497 [1917], auf die hier verwiesen sei.

Das Hydrastin wird innerlich in Dosen von 0,015—0,03, das salzsaure Salz in doppelt so starken Dosen bei Uterusblutungen u s. w angewendet. Äußerlich wird das Hydrastin auch in Salben bei Hämorrhoiden und Hautkrankheiten verwendet.

Das ***Hydrastinin*** bzw sein Chlorhydrat ist das wichtigste Arzneimittel dieser Gruppe Die Base ist ein Oxydationsprodukt des Hydrastins.

$C_{21}H_{21}NO_6$ (Hydrastin) + O + H_2O = $C_{11}H_{13}NO_3$ (Hydrastinin) + $C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansaure)

Der Prozeß verläuft im Sinne der Formeln:

```
        OCH3
         .
         C                         OCH3
        / \\                         .
     HC    C·OCH3                    C
     ||    |                        / \\
     HC    C  CO                 HC    C  OCH3
       \\ //    |                 ||    |
         C      |                HC    C  CO2H
         |      |                  \\ //
        CH—O                         C
         |    + O + H                | //O
         |                           C<
         |      OH                     \H
       CH CH                     = Opiansaure
      //\ / \                  CH CH   OH
 _O·C   C   N  CH3            //\ / \\ /
CH2  |  ||  |             _O C   C   N<
 \_O C   C  CH2         CH2  |  ||   |  CH3
      \\ / \ /           \_O C   C  CH2
      CH  CH2                 \\ / \ /
                              CH  CH2
    Hydrastin                 Hydrastinin
```

Das Hydrastinin ist eine quaternäre Base, die mit Säuren unter Wasseraustritt Salze bildet und genau wie das Berberin als Pseudobase (Carbinolform) bzw. als Aminoaldehyd reagieren kann.

Zur Darstellung werden 50 *g* Hydrastin in einem Becherglas von etwa 1 *l* Inhalt mit 500 *g* Salpetersaure, (*spez. Gew* 1,153) und 100 *g* Wasser auf dem Dampfbad unter heftigem Ruhren so lange auf 45—50° gehalten, bis eine Probe mit Ammoniak keine Fällung mehr gibt. Darauf wird schnell auf 15—20° abgekuhlt und zur Entfernung der Opiansaure 3mal mit Ather ausgeschuttelt Die wasserige Hydrastininlosung wird nun unter Eiskuhlung mit Ammoniak alkalisch gemacht und zur Entfernung von Farbstoff 4—5mal mit Ather ausgeschuttelt Diese so gereinigte wasserige Losung wird mit Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene Hydrastinin sofort in Ather geschuttelt, die Atherlosung kurz mit Natronkalk getrocknet und sogleich in den Destillierkolben filtriert, es ist notig, schnell zu arbeiten, da das Hydrastinin leicht auskrystallisiert Die Atherlosung wird hierauf bis zur beginnenden Krystallausscheidung abdestilliert und zur Krystallisation 24ʰ beiseite gestellt

Das salzsaure Salz des Hydrastinins kann durch Neutralisation einer absolut alkoholischen Lösung der Base mit der berechneten Menge absolut alkoholischer Salzsaure und nachfolgendes Versetzen dieser Losung mit Ather (*spez Gew* 0,720) bis zur beginnenden Krystallisation leicht hergestellt werden

Synthetisch wurde das Hydrastinin zuerst von FRITSCH dargestellt Von praktischer Bedeutung scheinen erst die neueren Synthesen zu sein Ein solches von *Bayer* dargestelltes Praparat kommt in Form einer Losung (Liquidrast) und in Form von Tabletten (Candiast) in den Handel Die Darstellung des Hydrastinins aus Cotarnin haben F. LEE PYMAN und F G. PERCY REMFRY beschrieben

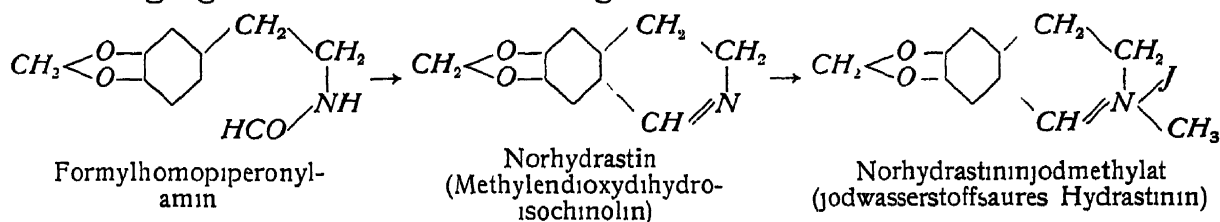
Vom Hydrastinin wird ausschließlich das salzsaure Salz, Hydrastininum hydrochloricum $C_{11}H_{11}NO_2$ HCl, arzneilich angewendet, u zw. innerlich in Dosen von 0,01—0,03 *g* und außerlich in subcutanen Einspritzungen bei Blutungen Das Praparat gehort zu den sog Separanden der Apotheken Nach *D. A. 6* ist die großte Einzelgabe 0,05 *g*, die großte Tagesgabe 0,15 *g*. Das Salz bildet leicht losliche, schwachgelbliche Krystalle oder ein gelblichweißes, krystallinisches Pulver, dessen Losung neutral und ebenfalls schwach gelb ist und namentlich bei starker Verdunnung blaue Fluorescenz zeigt

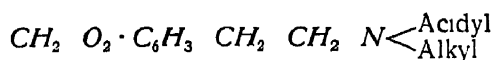
Seine Reinheit ergibt sich daraus, daß die wasserige Losung (1 + 49) durch Ammoniak nicht getrubt wird (Hydrastin und andere Alkaloide) Fugt man zu der Losung von 0,1 *g* Hydrastininchlorid in 3 *cm*³ Wasser 5 Tropfen Natronlauge hinzu, so muß nach *D A 6* eine weiße Trubung

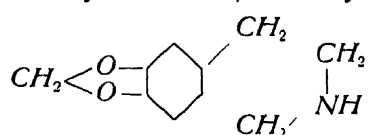
auftreten, die beim Umschwenken wieder verschwindet (fremde Alkaloide), schüttelt man diese Lösung mit 0,3 cm^3 Äther, so scheiden sich sofort glitzernde Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit äthergesättigtem Wasser und Trocknen im Exsiccator nicht unter 111° und nicht über 117° schmelzen dürfen.

Die Verfahren zur künstlichen Darstellung des Hydrastinins umfassen gleichzeitig auch die Homologen; es sind teils Aufbau-, teils Abbauverfahren.

Bei den synthetischen Methoden ist das Ausgangsmaterial das Homopiperonylamin, das entweder aus dem Oxim des Homopiperonals oder aus dem Methylendioxy-ω-nitrostyrol durch Reduktion erhalten wird. Die Reduktion des Oxims geschieht nach dem *D. R. P.* 245 523 (*Bayer*) mit Natriumamalgam und Eisessig, nach *D. R. P.* 248 046, *Zus. P.* zu 245 523, mit Hilfe von Alkalimetall oder Calcium in alkoholischer Lösung und nach *D. R. P.* 254 860, *Zus. P.* zu 245 523, mittels des elektrischen Stromes. Die Reduktion des Methylendioxy-ω-nitrostyrols ist durch die Patente 245 523 (*Bayer*) und 254 861, *Zus. P.* zu 245 523, geschützt. — Die zweite Phase des Prozesses ist die Überführung des Homopiperonylamins in Dihydroisochinolinderivate. Es geschieht diese dadurch, daß man unter Benutzung der von BISCHLER und NAPIERALSKI (*B.* **26**, 1903 [1893]) angegebenen Verfahren auf die Acidylderivate des Homopiperonylamins Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxyd bzw. -pentachlorid oder -oxychlorid, einwirken läßt (DECKER, *A.* **395**, 299, 321, 328, 342 [1913]; *D. R. P.* 234 850 und *Bayer, D. R. P.* 235 358) und die erhaltenen Dihydroisochinolinbasen, die sog. Norhydrastinine, mit methylierenden oder nach *D. R. P.* 249 723, *Zus. P.* zu 234 850, mit anderen alkylierenden Mitteln behandelt. Die Übergänge vollziehen sich nach folgendem Schema:

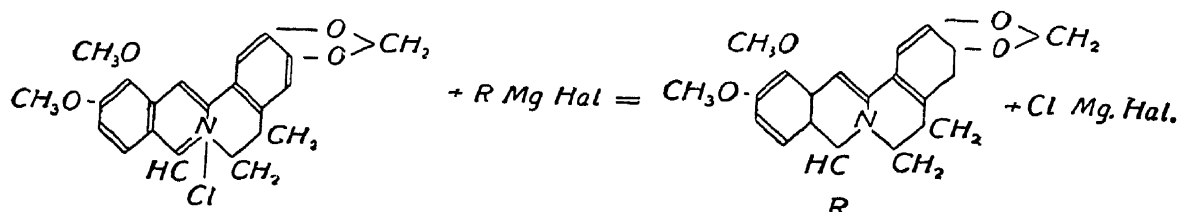
Formylhomopiperonylamin → Norhydrastin (Methylendioxydihydroisochinolin) → Norhydrastininjodmethylat (jodwasserstoffsaures Hydrastinin)

Nach *D. R. P.* 245 095 (DECKER) ist nicht nur das Formylhomopiperonylamin zum Ringschluß befähigt, sondern auch die Formyl- und Oxalylverbindungen von ω-Phenyläthylaminen können der gleichen Reaktion unterworfen und die Produkte am Stickstoff methyliert werden, und ebenso können nach *D. R. P.* 267 699, *Zus. P.* zu 234 850, zwecks Darstellung von Salzen des Hydrastinins und seiner Homologen an Stelle der Formylderivate des Homopiperonylamins seine *N*-Acidylalkylderivate von der allgemeinen Formel

$$CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{\text{Acidyl}}_{\text{Alkyl}}$$

mit Kondensationsmitteln behufs Ringschluß behandelt werden.

Einen anderen Weg geht DECKER im *D. R. P.* 257 138, indem er zuerst Kondensationsprodukte aus Homopiperonylamin und Aldehyden darstellt und diese in isomere Basen umlagert. So entsteht aus Homopiperonylamin und Formaldehyd das 6,7-Methylendioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin und aus ihm nach *D. R. P.* 270 859 (DECKER) mit methylierenden Mitteln eine tertiäre Base, die als Ausgangsstoff für die Darstellung des Hydrastinins dienen soll, dessen Salze durch Oxydation der Salze dieser Base entstehen.

Schließlich schützt *D. R. P.* 267 700 (DECKER) noch ein Verfahren zur Darstellung von *N*-Monoalkylderivaten des Homopiperonylamins. Danach werden die primären Kondensationsprodukte aus Homopiperonylamin und Aldehyden des *D. R. P.* 257 138 mit alkylierenden Mitteln unter Ausschluß von Wasser behandelt und die so entstandenen quaternären Ammoniumverbindungen gespalten. So entsteht aus dem methylierten Benzylidenhomopiperonylamin Benzaldehyd und Monomethylhomopiperonylamin.

ROSENMUND (*Ber Dtsch. pharmaz. Ges.* **29**, 200 [1919]) hat Piperonylaminomethanol durch Erwarmen in salzsaurer Losung in das Norhydrohydrastinin verwandelt, das durch Methylierung und darauffolgende Oxydation Hydrastinin gibt.

Den Abbauverfahren aus Berberin liegt in der ersten Phase das Verfahren des *D. R. P* 179 212 (*Merck*) zur Herstellung von Derivaten des Berberins durch Behandlung der Salze desselben mit magnesiummetallorganischen Verbindungen zugrunde. Hierbei entstehen Derivate des Dihydroberberins, die gleichfalls als Arzneimittel Verwendung finden sollen. Die GRIGNARDsche Reaktion verläuft in dem Sinne

CH_3O, CH_3O, $-O>CH_2$, N, CH_2, HC, Cl, CH_2 $+ R\,Mg\,Hal =$ CH_3O, CH_3O, $-O>CH_2$, N, CH_2, HC, R, CH_2 $+ Cl\,Mg.\,Hal.$

(FREUND und BECK, *B.* **37**, 4673 [1904])

In der folgenden Phase werden nach *D. R. P.* 241 136 (FREUND) die Derivate des Dihydroberberins in solche des Tetrahydroberberins und die α-Alkyl-, α-Alkaryl- und α-Arylabkömmlinge dieser durch Einwirkung von Alkalien in neue Basen übergeführt, welche man der Oxydation unterwirft.

a) $C_{20}H_{18}(R)NO_4 + H_2 = C_{20}H_{20}(R)NO_4$,

b) $C_{20}H_{20}(R)NO_4 + CH_3J = C_{20}H_{20}(R)NO_4CH_3J$;

c) $C_{20}H_{20}(R)NO_4\ CH_3J + KOH = C_{20}H_{19}(R)(CH_3)NO_4 + KJ + H_2O$, wobei $R =$ Benzyl C_7H_7 ist,

d) $C_{28}H_{29}NO_4 + O_2 = C_{17}H_{16}O_3$ (3,4-Dimethoxy-2-styrylbenzaldehyd) $+ C_{11}H_{13}NO_3$ (Hydrastinin)

Mit dem *D. R P.* 241 136 stimmt das *D. R P.* 242 217 (FREUND) ziemlich uberein. Nach dem *Zus P.* 259 873 (*Merck*) werden die quaternaren Verbindungen der α-Alkyltetrahydroberberine vor der Oxydation mit reduzierenden Mitteln behandelt

Das erloschene *D. R P* 242 573 (FREUND) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins, darin bestehend, daß man α-Alkyl-, α-Aryl- oder α-Alkaryldihydroberberine mit Alkylierungsmitteln behandelt, die so entstandenen Additionsprodukte mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Alkalien zerlegt und die neuen Basen der Reduktion unterwirft (FREUND und Mitarbeiter, *A.* **377**, 1 ff [1913])

Für die Uberfuhrung von Dihydrohydrastinin in Hydrastinin, die schon lange bekannt ist, hat sich *Bayer* ein Verfahren (*D R. P* 267 272) schutzen lassen, darin bestehend, daß man die Dihydrobase mit Jod unter Zusatz halogenwasserstoffbindender Mittel behandelt.

Literatur: Canadin E SCHMIDT, *Arch. Pharmaz* **232**, 136 [1894] – VOSS und GADAMER, *Arch Pharmaz* **248**, 43 [1910] Uber die genannten Alkaloide s auch Bd **I**, 215 ff – G COHN, *Pharmaz Zentralhalle* **1916**, 606 – R WASICKY und M JOACHIMOWITZ, *Arch Pharmaz* **255**, 417 [1907] – K FEIST und G SANDSTEDE, *Arch Pharmaz* **256**, 1 [1918] Inhaltstoffe der Colombowurzel – R WOLFFENSTEIN, Die Pflanzenalkaloide Berlin 1922 *Vogtherr* (*Jos Klein*)

Berberitzengelb s. Farbstoffe, pflanzliche

Bergamottöl s. Riechstoffe

Berlinerblau s. Cyanverbindungen.

Bernstein s. Balsame und Harze, Bd **II**, 70

Bernsteinsäure, Butandisäure, acidum succinicum, $HO_2C\ CH_2\ CH_2\ CO_2H$, krystallisiert aus Wasser in monoklinen Tafeln oder Saulen, die bei 182,8° schmelzen, bei vermindertem Druck unterhalb des Schmelzpunktes unverandert sublimieren (bei 2,2 *mm* Druck bei 156–157°) und bei 235° unter Anhydridbildung sieden 100 cm^3 wasserige Losung enthalten bei 0° 2,79 Tl, bei 15° 4,9 Tl, bei 35° 10,6 Tl und bei 65° 28,1 Tl. Saure 100 Tl wasserfreier Ather losen bei 15° 1,19 Tl, 96 % iger Alkohol

10 Tl., Holzgeist 15,73 Tl., Aceton 5,44 Tl. *D* 1,544. Bei längerem Kochen von Bernsteinsäure entsteht neben ihrem Anhydrid das der Acetondiessigsäure. Die Saure hat große Neigung, in Ringgebilde uberzugehen. Außer dem Anhydrid sei das Succinimid erwahnt, das durch Erhitzen des Ammonsalzes entsteht, das Thiophen, das man aus dem Natriumsalz durch Destillation mit Phosphorpentasulfid erhält (J. VOLHARD und H. ERDMANN, *B.* **18**, 454 [1885]), und das Pyrrol, das durch Erhitzen des Ammonsalzes mit Zinkstaub gewonnen werden kann (cf C. NEUBERG, *Ztschr. physiol. Chem.* **31**, 574 [1900]).

Von den Salzen, Succinaten, sei das mit 6 *Mol.* Wasser triklin krystallisierende Natriumsalz erwahnt Die zerfließlichen rhombischen Krystalle des Kaliumsalzes enthalten 3 *Mol* H_2O, das sie bei 150° abgeben. Das schwer losliche Calciumsalz scheidet sich oberhalb 30° mit 1 H_2O, in der Kälte mit 3 H_2O ab Es verliert bei 200° sein Krystallwasser und zeigt bei 24° ein Loslichkeitsmaximum Das basische Ferrisalz ist ein braunroter Niederschlag, der zur quantitativen Trennung des Eisens von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel dient

Bernsteinsäure ist in der Natur sehr verbreitet. Außer im Bernstein kommt sie in fossilen Hölzern vor, in den Braunkohlen, in vielen Pflanzen (Lactuca sativa, Chelidonium majus, Papaver somniferum), namentlich in unreifen Früchten, im Tierkörper, so in der Thymusdrüse vom Kalb, in der Schilddrüse vom Rind, im Harn von Rindern, Pferden, Ziegen u. s. w Sie entsteht bei der Gärung des Zuckers mit lebender Hefe in annähernd konstanter Menge von 0,5—0,7% des Zuckergewichts (PASTEUR). Doch wird ihre Entstehung durch die Gärungsbedingungen sehr beeinflußt, so daß sie mit der Alkoholproduktion nicht in Zusammenhang stehen durfte. Weit reichlicher bildet sich die Säure, wenn man Zucker bei Gegenwart von Glutaminsaure garen laßt, während sie bei der alkoholischen zellfreien Garung ganz oder nahezu ganz fehlt. Aus diesem Grunde ist diese Bildung der Bernsteinsäure als Analogon der des Fuselöls und sie als Eiweißstoffwechselprodukt der Hefe aufzufassen Ferner wird sie bei der Spaltpilzgärung verschiedener Eiweißstoffe wie Casein beobachtet. Synthetisch gewinnt man sie aus Äthylenbromid, indem man es in das Cyanid überfuhrt und letzteres verseift, ferner aus Fumarsaure und Maleinsäure durch Anlagerung von Wasserstoff, aus Apfelsäure und Weinsaure durch Reduktion. Da jetzt Maleinsäure durch Oxydation von Benzol mit Luft bei Gegenwart eines Katalysators (Vanadinverbindungen) leicht erhältlich ist (THE BARRETT COMPANY, *D. R P.* 365 894), so durfte sie fur die Darstellung von Bernsteinsaure im großen das beste Ausgangsmaterial bilden. Die Reduktion der Maleinsäure zu Bernsteinsäure mit molekularem Wasserstoff und Nickel als Kontaktsubstanz verläuft fast quantitativ (THE BARRETT COMPANY, *A P.* 1 491 465) Auch elektrolytische Reduktion ist empfehlenswert (J. F. NORRIS und F O CUMMINGS, *Ind. Engin Chem.* **17**, 305 [1925], *A. P.* 1 457 791) Auch aus dem jetzt leicht zugänglichen Furfurol (s d) läßt sich Bernsteinsäure durch elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von 5%iger Schwefelsäure erhalten (Z. H. R KENKYNJO, *E P.* 253 877; *Chem Ztrlbl* **1927**, I [1888]).

Vgl auch das *D R P* 441 002 der *I G*, in dem die Reduktion von Maleinsaureanhydrid zu Bernsteinsaureanhydrid beschrieben ist Die Reduktion kann entweder in Dampfform oder in einer Losung von Essigester unter Verwendung von *Ni*-Katalysator bei 15° durchgefuhrt werden.

Zur Darstellung von Bernsteinsaure erhitzt man Bernsteinabfalle in kupfernen oder eisernen Retorten zum Schmelzen, was bei 280—290° erfolgt Hierbei entsteht als Hauptprodukt Bernsteinkolophonium, das zur Fabrikation von Lacken dient und in dem Maße, wie es sich bildet, aus den Retorten abfließt Im Retortenhals kondensiert sich Bernsteinsaure Das Destillat ist eine dunkelbraune wasserige Flussigkeit, auf der „Bernsteinol“ schwimmt Die fest abgeschiedene Saure wird in der wasserigen Schicht gelost Man dampft die Flussigkeit ein und reinigt die erhaltenen braunen Krystalle durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle Zur volligen Entfernung der brenzlichen Verunreinigungen kocht man die Saure einige Zeit mit 4 Tl Salpetersaure (*D* 1,32) 1000 Tl Bernstein liefern 25—50 Tl Saure, 200—300 Tl Ol und 600 Tl Kolophonium

Eine sehr reine Saure gewinnt man durch Garung einer Losung von Ammontartrat (FR KONIG, *B* **15**, 172 [1882]) Man lost 2 *kg* Weinsaure in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, verdunnt auf 40 *l*, versetzt mit 20 *g* Kaliumphosphat, 10 *g* Magnesiumsulfat und einigen Grammen Calciumchlorid und fugt 20 cm^3 einer garenden Ammontartratlosung hinzu Letztere erhalt man, wenn man eine Probe der obigen Flussigkeit mit dem 5fachen Volumen Wasser verdunnt und mehrere Tage stehen laßt Die Mischung bleibt bei moglichst beschranktem Luftzutritt bei 25—30° 6—8 Wochen lang

stehen Sobald alle Weinsaure verschwunden ist, dampft man ab, klart die Losung mit Eiweiß und kocht sie mit so viel Kalkmilch, daß die alkalische Reaktion dauernd bleibt und alles Ammoniak verjagt wird Beim Erkalten krystallisiert bernsteinsaures Calcium aus, das in bekannter Weise mit Schwefelsaure zerlegt wird. Die Ausbeute an Bernsteinsaure betragt uber 1/2 *kg*

Schließlich ist auch apfelsaures Calcium, das, aus Vogelbeeren gewonnen, in beliebiger Menge zur Verfugung steht, ein billiges Ausgangsmaterial zur Darstellung der Saure (J LIEBIG, *A.* **70**, 104, 363 [1849]); DESSAIGNES, ebenda, S. 102; E. J KOHL, *Jahrber Chem* **1855**, 466) Man ruhrt es mit der 3 1/3fachen Menge Wasser an und setzt es 8–14 Tage lang bei 15–30° der Einwirkung von etwas faulendem Käse oder Casein aus Es scheidet sich bernsteinsaures Calcium aus Die Ausbeute an reiner Säure ist etwa 1/3 des angewendeten apfelsauren Calciums.

Zum Nachweis der Bernsteinsaure bedient man sich vorteilhaft der Pyrrolreaktion (C. NEUBERG, *Ztschr. physiol Chem.* **31**, 475 [1900]) Die Bestimmung der Saure wird bei der Analyse von Weinen, Fruchtsaften und Pflanzenstoffen oft verlangt, ist aber nicht leicht, da haufig gleichzeitig andere Sauren (Milch-, Apfel-, Wein- und Citronensaure) anwesend sind Man scheidet sie als Bariumsalz ab, das aus der neutralisierten siedenden Losung sofort und fast quantitativ ausfallt In 95%igem Alkohol ist das Salz völlig unloslich (C. SCHMITT und C HIEPE, *Ztschr analyt Chem* **21**, 536 [1882], A RAU, ebenda, **32**, 484 [1893]).

Bernsteinsäuredibenzylester, Benzylsuccinat s. Benzylalkohol, Bd. **II**, 286.

Bernsteinsäureanhydrid krystallisiert aus Chloroform in rhombischen Nadeln vom *Schmelzp.* 120°, die bei 261° sieden. Kp_{10} 131°, Kp_{100} 189°, D^{20}_{4} 1,10357. Die von F D'ARCET (*Ann. Chim.* [2] **58**, 288 [1835]) entdeckte Substanz löst sich in Wasser zunachst ohne Zersetzung, schwer in Chloroform, sehr wenig in Äther. Mit Resorcin und m-Aminophenolen kondensiert sie sich zu Farbstoffen (Succineinen). Zur Darstellung läßt man am zweckmaßigsten Acetylchlorid bei etwa 50° auf die Säure einwirken (E. E BLAISE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **21**, 643 [1899]; G. SCHULZ, *B.* **18**, 2459 [1885]) oder erhitzt sie (100 Tl.) mit Phosphoroxychlorid (65 Tl.) am Rückflußkühler auf 100–120° und destilliert das Reaktionsprodukt (cf. J. VOLHARD, *A.* **242**, 150 [1887]) Über die katalytische Herstellung aus Maleinsäureanhydrid s. d.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \cdot \quad\quad\; > O \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix}$$

Rohe Bernsteinsaure findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medizin. Die Saure dient gleich ihrem Anhydrid zur Herstellung einiger gleichfalls wenig benutzter Heilmittel (Pyrantin, Succinylsalicylsäure, Santalylester, Succinimidsilber und -quecksilber) Wichtiger sind einige Farbstoffe, die aus Bernsteinsäure fabriziert werden, z. B. Rhodamin S (*Bayer, D. R. P.* 51983) = Dimethyl-m-aminophenolsuccinein Algolgelb 3 G (*Bayer, D. R. P.* 210 019, 212 436) = Succinyl-α-aminoanthrachinon und Algolbrillantviolett R (*Bayer*) = Succinyldiaminoanthrarufin scheinen nicht mehr im Handel zu sein. *G Cohn*

Beryllium, *Be* 9,02, ist ein Metall, das bei 1280° ± 20° schmilzt und bei etwa 1900° siedet Das Metall ist sehr hart, es ritzt Glas, bei hoheren Temperaturen wird es duktil. Die Farbe des Metalls ist stahlgrau, seine D^{20}_{20} 1,842; das Atomvolumen berechnet sich zu 4,94. Die Leitfähigkeit des Zentimeterwurfels betragt bei 20° 5,41 × 10^4 reziproke Ohm, d. i. also rund ein Zwolftel von der Leitfähigkeit des Kupfers bei der gleichen Temperatur. Die spezifische Warme bei 0° betragt 0,3756, bei 100° 0,4702, bei 500° 0,6206. Von Wasser wird das Metall nur wenig angegriffen, kalte, *konz.* Salpetersaure greift es überhaupt nicht an, eine Eigenschaft, die sich auch beim Aluminium findet. Die ubrigen Sauren sowie fixe Atzalkalien losen es leicht auf. In der Spannungsreihe steht das Metall zwischen Zink und Aluminium

Das Oxyd des Berylliums, die Beryllerde, wurde 1798 von VAUQUELIN im Beryll aufgefunden Spater erhielt es wegen des süßen Geschmackes der daraus hergestellten Salze den Namen Glucinium, der sich jedoch bei uns nicht eingeburgert hat Das Metall selbst wurde 1828 von L WOHLER dargestellt.

Vorkommen Da die Mineralien, welche Beryllium enthalten, in nicht besonders großen Mengen vorkommen, gehort das Beryllium zu den selteneren Elementen Das wichtigste Vorkommen ist der Beryll, ein Doppelsilicat von der Zusammensetzung $3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$, der etwa 14% *BeO* enthält. Fundorte. Norwegen, Bodenmais, Nordamerika, Limoges, Elba, Deutsch-Sudwestafrika,

Madagaskar. Der grüne edle Beryll heißt Smaragd, der blaugrüne Aquamarin. Seltener kommen vor Phenakit, Be_2SiO_4 (45 % BeO), Chrysoberyll (Alexandrit) $BeAl_2O_4$ (19,7 % BeO); ferner enthalten der Euklas, Helvin und manche Gadolinite Beryllium.

Wertigkeit und Stellung im periodischen System. Die Wertigkeit des Berylliums ist lange Zeit der Gegenstand eines wissenschaftlichen Streites gewesen. Die vielen analytischen Analogien zwischen Beryllium und Aluminium, z. B. die Löslichkeit der Hydroxyde in Kalilauge, die Fällbarkeit der Salze mit Ammoniak, machten lange Zeit die Dreiwertigkeit wahrscheinlich, zumal NILSON und PETTERSON 1880 feststellten, daß der Wert der spezifischen Wärme bei gewöhnlicher Temperatur mit der Annahme eines dreiwertigen Elementes völlig im Einklang steht. Erst die Dampfdichtebestimmungen des Chlorids sowie des Berylliumacetylacetonats bewiesen mit voller Sicherheit die Zweiwertigkeit des Elements. Die Bestimmung der Molekulargröße von wasserfreiem Berylliumchlorid in Pyridin als Lösungsmittel führte zu dem gleichen Ergebnis.

Als erstes und typisches Element der 2. Gruppe des periodischen Systems zeigt Beryllium in seinen Eigenschaften viele Abweichungen gegenüber den anderen Elementen dieser Gruppe, die ein größeres Atomgewicht besitzen. Während die Oxyde des Calciums, Bariums, Strontiums, sowie das Zinkoxyd ausgeprägte Basen sind, ist Berylliumoxyd eine schwache Base, aber immerhin 11mal stärker basisch als Aluminiumhydroxyd (LEY). Berylliumsalzlösungen sind daher in wässeriger Lösung merklich hydrolytisch gespalten, analog den Aluminiumsalzlösungen. Die Salze des Berylliums gehen sehr leicht komplexe Molekülverbindungen mit den verschiedensten Stoffen ein. Über das komplexchemische Verhalten des Berylliums s. FRICKE und seine Mitarbeiter, *Ztschr. anorgan. Chem.* **146**, 103, 121; **152**, 347, 357. Über innerkomplexe Beryllate s. ROSENHEIM und LEHMANN, *A.* **440**, 153. Über den Berylliumbenzoylcampher, $C_{34}H_{38}O_2Be$, der eine Chloroformverbindung liefert, s. BURGESS und LOWRY (*Journ. chem. Soc. London* **125**, 2081).

Darstellung des Metalls. 1. Man füllt einen Platintiegel mit $BeCl_2$ und Kaliummetall schichtenweise und befestigt den Deckel. Beim Erhitzen erfolgt die Reduktion so heftig, daß der Tiegel weißglühend wird (FR. WÖHLER). Vgl. auch HUNTER und JONES (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 1596).

2. Ein Gemenge von 13,4 *g* Kaliumberylliumfluorid wird mit 3,8 *g* Natriummetall $^1/_2{}^h$ in einem mit Kochsalz gefütterten Eisentiegel, der luftdicht verschlossen ist, erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, wobei das Metall teils krystallinisch, teils pulverförmig zurückbleibt (KRUSS und MORAHT). Vgl. auch ENGLE und HOPKINS (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2554).

3. Man reduziert frisch verglühte Beryllerde mit Magnesiumpulver oder nach dem Thermitverfahren mit Aluminium (CL. WINKLER, K. A. KÜHNE, *D. R. P.* 179 403, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1474).

4. Nach dem *D. R. P.* 410 563 (*Merck*) wird Berylliummetall durch Umsetzen von Berylliumoxyd mit z. B. Aluminium und Superoxyden dargestellt. Eine geeignete Mischung ist 10 *kg* BeO, 22,4 *kg* BaO_2 und 9,2 *kg* gepulvertes Aluminium. Diese 4 Methoden führen nicht zu einem vollständig reinen Produkt, ein solches kann nur durch Elektrolyse erhalten werden.

5. Man elektrolysiert eine Mischung von $BeCl_2$ mit Alkalichlorid bei etwas höherer als der Schmelztemperatur (W. BORCHERS, *Ztschr. Elektrochem.* **2**, 39 [1895]).

6. Berylliumerde wird durch den elektrischen Strom zusammen mit Calciumchlorid und Alkalichlorid auf Weißglut erhitzt (L. LIEBMANN, *D. R. P.* 101 326, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 1096).

7. Weitaus am schnellsten führt die Elektrolyse der geschmolzenen Alkalidoppelfluoride zum Ziel. P. LEBEAU (*Compt. rend. Acad. Sciences* **126**, 744 [1898]) verwendet die leicht schmelzenden Doppelsalze $2\,NaF \cdot BeF_2$ und $NaF \cdot BeF_2$. Als positive Elektrode dient ein Graphitstab, als Schmelztiegel und zugleich als Kathode ein Nickeltiegel. Das Metall scheidet sich in kleinen Krystallen an der Tiegelwand ab. Vgl. auch HOPKINS und MEYER (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2555) und DICKINSON (*A. P.* 1 511 829, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1003).

8. FR. FICHTER und K. JABLOZYNSKI (*B.* **46**, 1604 [1913]) elektrolysierten eine Mischung von 2 *Mol.* BeF_2 mit 1 *Mol.* NaF und erzielten damit gute Resultate. 50 *g* der Mischung werden in einem Nickeltiegel von 150 cm^3 Inhalt mit einer Stromstärke von 7–10 *Amp.* elektrolysiert. Als Anode dient ein Kohlestab, als Kathode der Tiegel. Die Temperatur muß durch vorsichtige äußere Heizung auf etwa 400° gehalten werden. Erhitzt man zu stark, so bildet sich eine Legierung von Beryllium und Nickel. Nach $2^1/_2{}^h$ Versuchsdauer wird die heiße Schmelze mit einem Platinspatel herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert und in etwa 2 *l* Wasser, dem man etwas Ammoniak zusetzt, eingetragen. Man erhält auf diese Weise nach dem Lösen der Salze 1,2 *g* schön krystallisiertes Metall.

9. VIVIAN (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 2677) verwendet zur Elektrolyse $BeF_2 \cdot NaF$ bzw. $BeF_2 \cdot NH_4F$ gemischt mit BaF_2. Der Bariumgehalt beträgt 10–15 %. Die Graphitelektroden werden mit Chlornatrium imprägniert, da sie sonst leicht zerfallen. Das an der Kathode abgeschiedene Berylliummetall enthält nur 0,05 % *Fe*, *C*, *Al*, *Mg* und 0,005 % *N*. Zur Reinigung wird es sublimiert.

10. Nach STOCK, PRÄTORIUS und PRIESS (*B.* **58**, 1571) wird die elektrolytische Darstellung des Berylliums bei so hoher Temperatur vorgenommen, daß das Metall flüssig abgeschieden wird. Es wird Wert auf reinste Ausgangsmaterialien gelegt. Die Reinigung wird über das basische Chlorid und das basische Carbonat durchgeführt. Dann werden geeignete Doppelsalze wie $BaBeF_4$ oder $BaBe_2F_6$ dargestellt. Bei der Elektrolyse diente ein Tiegel aus Achesongraphit, der den Elektrolyten aufnahm, als Anode; dieser stand in einem weiten Kupferblechzylinder, der mit dem positiven Pol der Stromquelle (110 *V*, 120 *Amp.*) verbunden war. Die Kathode bestand aus einem gekühlten Eisenrohr. Man nimmt die Elektrolyse bei 1350° (etwa 80 *V* und 50 *Amp.*) vor und trägt alle paar Minuten $BaBe_2F_6$ nach. Nach 9stündiger Elektrolyse erhält man etwa 50 *g* Berylliummetall in Form einiger kompakter, schlackefreier Reguli. Stromausbeute anfangs 75–80 %, zuletzt 60 %. Ausbeute an metallischem Beryllium, 40–45 %, bezogen auf das angewendete Beryllium. Vgl. auch

E P. 192 970, *Chem Ztrlbl.* **1923**, IV, 147 und *A P* 1 427 919, *Chem Ztrlbl* **1923**, II, 20, *D R P* 375 824

Über die Legierungen des Berylliums mit *Al, Cu, Ag, Fe* s. OESTERHELD (*Ztschr anorgan Chem* **97**, 1) Es existieren die Verbindungen Cu_2Be ($Fp = 883^0$) und $CuBe_3$ ($Fp = 1206^0$) S auch *A P* 1 515 082 (*Chem Ztrlbl.* **1925**, I, 1239), in dem eine Legierung von *Be* mit *Mg* beschrieben wird Ferner KROLL, *Chem Ztrlbl* **1927**, I, 516, II, 973 sowie Berylliumlegierungen, Bd **II**, 301) Über die Reinigung des Berylliummetalls s *D R P* 443 944 (*Chem Ztrlbl.* **1927**, II, 327)

Darstellung und Reinigung der Berylliumverbindungen. Zur Herstellung von Berylliumverbindungen geht man am besten vom Beryll aus Man schmilzt das fein gepulverte Mineral mit 2—3 Tl. Kaliumcarbonat und trägt die erkaltete Schmelze allmählich in starke Schwefelsäure ein, worauf sich beim Erhitzen die Kieselsäure unlöslich abscheidet. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft Beim Erkalten scheidet sich der großte Teil des Aluminiums als Kalialaun ab. Die filtrierte Mutterlauge läßt man in eine warmgesättigte Lösung von Ammoncarbonat tropfen. Nach einigen Tagen werden die ausgeschiedenen Niederschläge, die neben Eisen und Aluminium auch etwas Beryllium enthalten, mit einer warmen Ammoncarbonatlösung extrahiert. Die vereinigten Filtrate säuert man mit Salzsäure an und kocht, um die Kohlensäure völlig zu entfernen. Dann wird das Beryllium mit Ammoniak gefällt und zur vollständigen Reinigung mit einer zur Lösung unvollständigen Menge Ammoncarbonat behandelt, wobei das gesamte Aluminium und etwas Beryllium ungelöst zurückbleiben.

Zur weiteren Reinigung verwandelt man das Hydroxyd in das Acetat, behandelt dieses mit Eisessig und krystallisiert es aus Chloroform um (G VAN OORDT, *D. R. P.* 155 466; *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1354). Auch die Unlöslichkeit des Berylliumhydroxyds in Äthylamin kann man zur Trennung vom Aluminium benutzen.

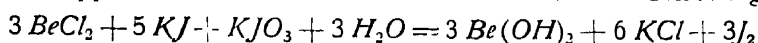
Nach BURGESS (*Chem. Ztrlbl* **1925**, II, 427) reduziert man Berylliummineralien mit Kohle im elektrischen Ofen und erhitzt das Reduktionsprodukt im trockenen Salzsäurestrom auf dunkle Rotglut Die so gebildeten wasserfreien Chloride verdampfen und können durch Kondensation rein erhalten werden

Nach dem *F P.* 476 465 erhitzt man Beryll bei 850° mit Na_2SiF_6 Die Masse backt dabei zusammen, ohne zu schmelzen Das Na_2SiF_6 zersetzt sich in *NaF* und SiF_4, wobei das Beryllium in das in Wasser relativ leicht lösliche (28 *g* lösen sich bei 100° in 1 *l* H_2O) Na_2BeF_4 übergeht Aus dem Aluminium entsteht dabei der in Wasser nahezu unlösliche künstliche Kryolith Na_3AlF_6 Man behandelt daher die zerkleinerte Frittmasse erschöpfend mit siedendem Wasser, bis alles Beryllium neben wenig Kieselsäure und Aluminium in Lösung gegangen ist Dann fällt man die Hydroxyde mit siedender Natronlauge, löst die Hydroxyde in Schwefelsäure und dampft die Lösung der Sulfate bis zur Krystallisation des Tetrahydrates ein

Nach BRITTON (*Journ Soc chem Ind* **41**, 349) scheidet man zunächst die Kieselsäure ab, indem man das Rohprodukt entweder mit Flußsäure abraucht oder dadurch, daß man die Lösung der Schmelze des Berylls mit *KOH* eindampft und den Trockenrückstand vorsichtig erhitzt Konzentriert man nach Abscheidung der Kieselsäure die Sulfatlösung bei Gegenwart von Kaliumsulfat, so scheidet sich der größere Teil des Aluminiums als Kalialaun ab Aus der Mutterlauge scheidet man das Beryllium durch Zugabe einer *konz* Natronlauge ab, bis der letzte Tropfen die gefällten Hydroxyde wieder löst Dann wird mit Wasser verdünnt und 40′ gekocht, worauf sich $Be(OH)_2$ in krystalliner Form abscheidet Vgl auch ENGLE und HOPKINS (*Chem Ztrlbl.* **1924**, II, 1618)

Analytische Bestimmungs- und Trennungsmethoden Berylliumsalzlösungen werden durch Schwefelammonium sowie durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium quantitativ als Hydroxyde gefällt, die beim Verglühen in das wägbare Oxyd übergehen

B BLEYER und A MOORMANN (*Ztschr analyt Chem* **51**, 360 [1912]) geben folgende Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Berylliums an Man gibt zur neutralen Berylliumsalzlösung, die sich in einem Braunsteinbestimmungsapparat befindet, eine Kaliumjodidjodatlösung, leitet Wasserstoff durch den Apparat und erhitzt zum Sieden Das nach der Gleichung

$$3\,BeCl_2 + 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O = 3\,Be(OH)_2 + 6\,KCl + 3J_2$$

freigemachte Jod wird in Jodkalium aufgefangen und titriert.

Kali- und Natronlauge fällen Hydroxyd, das im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich ist Altes Hydroxyd löst sich dagegen nur sehr wenig in Kalilauge auf Alkalicarbonate fällen basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung, welche sich nur in einem großen Überschuß von Wasser lösen Das gleiche Verhalten zeigt Ammoncarbonat, nur löst sich der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels viel leichter auf Beim Kochen oder beim Einleiten eines Dampfstromes in diese Lösung fallen stark basische Carbonate aus Infolge seiner Neigung zur Komplexbildung wird das Beryllium bei Gegenwart von Weinsäure, Glycerin, Traubenzucker u a m durch Hydroxylionen nicht gefällt Trennung des Berylliums von Aluminium Nach BRITTON (*Chem

Ztrlbl **1921**, IV, 1295) dampft man die Losung, die nicht mehr als etwa 0,3 *g* *BeO* und 0,4 *g* Al_2O_3 enthalten soll, auf etwa 25 cm^3 ein und gibt nach dem Abkuhlen vorsichtig 6 n-Natronlauge zu, bis die Hydroxyde gerade wieder gelost sind Dann verdünnt man auf 500 cm^3 mit Wasser und kocht 40', wobei sich Berylliumhydroxyd vollig abscheidet. Bei langerem Kochen kann auch Aluminiumhydroxyd ausfallen Der Niederschlag wird sofort abfiltriert und gut ausgewaschen.

Zufriedenstellend ist nach BRITTON (*Chem Ztrlbl* **1922**, II, 302, 977) die Trennung mit einer gesattigten Natriumbicarbonatlosung, vorausgesetzt, daß die Menge des Berylliumoxyds und des Aluminiumoxyds in 100 cm^3 der mit $NaHCO_3$ gesattigten Losung nicht mehr als je 0,15 *g* betragt und daß die Adsorption in beiden Niederschlagen (das Verfahren muß wiederholt werden) durch starkes Ruhren möglichst herabgesetzt wird Man gibt die Losung beider Salze allmählich zu 100 cm^3 warmer gesattigter Natriumbicarbonatlosung, erhitzt schnell zum Kochen und halt das Ganze $^1/_2$ Min auf Siedetemperatur Den abgeschiedenen Niederschlag des Aluminiums lost man in möglichst wenig Salzsaure, neutralisiert mit Ammoniak und fallt nochmals in der gleichen Weise. In den beiden Filtraten wird das Beryllium in der ublichen Weise gefallt und bestimmt

Im analytischen Gang wird Beryllium mit Eisen und Aluminium zusammen erhalten Schmilzt man eisen- und aluminiumhaltiges Berylloxyd mit 6 Tl. Soda und tragt die Schmelze in Wasser ein, so lost sich nur Aluminium auf Der eisenhaltige Ruckstand, der das Beryllium enthalt, wird mit Schwefelsaure abgeraucht und dann in Wasser gelost Auf Zusatz von uberschussiger Kalilauge scheidet sich das Eisen ab. Die Losung sauert man an und fällt das Beryllium mit Ammoniak aus. Waren Chrom und Wolfram zugegen, so gehen diese Elemente als Chromat bzw als Wolframat mit dem Aluminium in Losung (M. WUNDER und P. WENGER, *Ztschr. analyt. Chem.* **51**, 470 [1912]). Uber die Trennung des Berylliums von URAN s BRINTON und ELLESTAD (*Journ. Amer. chem Soc* **45**, 395; *Chem. Ztrlbl* **1923**, IV, 520) Uber die Bestimmung des Aluminiums bei Gegenwart von Beryllium s STOCK, PRATORIUS und PRIESS, *B* **58**, 1571).

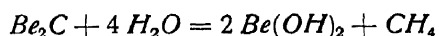
Berylliumverbindungen.

Berylliumacetat. Das sog. basische Acetat *BeO* $3\,Be(C_2H_3O_2)_2$ krystallisiert bei tiefen Temperaturen in Oktaedern aus der Losung des Hydroxyds in Eisessig (G. URBAIN und H LACOMBE, *Compt rend Acad Sciences* **133**, 874 [1901]; **134**, 712 [1902]) Es schmilzt bei 283° und destilliert unzersetzt bei 330° Es lost sich in Alkohol, Eisessig, Chloroform u a m *Konz.* H_2SO_4 greift es beim Kochen nur langsam an, verdunnte Essigsaure lost schnell Uber die Struktur des Salzes s *Chem Ztrlbl.* **1923**, III, 117 und 354

Berylliumacetylacetonat, $Be(C_5H_7O_2)_2$, entsteht aus $Be(OH)_2$ und Acetylaceton. Es ist in organischen Losungsmitteln leicht loslich, schmilzt bei 108° und siedet unzersetzt bei 270° In CS_2 besitzt es ebenso wie *Th*, *Al*, *Zr* und *Sc* die einfache Molekulargroße, wahrend die Acetylacetonate der seltenen Erden die doppelte Molekulargroße besitzen

Berylliumalkylate Uber die Existenz eines Berylliumwasserstoffes ist nichts Sicheres bekannt Dagegen sind Alkylverbindungen des Berylliums untersucht worden Die Athylverbindung ist eine farblose, an der Luft rauchende Flussigkeit, die sich schon bei gelindem Erwarmen entzundet *Kp* 186° Berylliumpropyl siedet bei 245° und ist nicht selbstentzundlich Beide entstehen durch Einwirkung von gepulvertem Beryllmetall auf die entsprechenden Quecksilberverbindungen bei etwa 140°

Berylliumcarbid, Be_2C, erhalt man durch Erhitzen einer Mischung von Berylliumoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen (P LEBEAU, *Compt rend Acad. Sciences* **121**, 496 [1895]) Es bildet rotliche, sehr harte Krystalle, die durch Wasser, verdunnte Sauren und Alkalien zersetzt werden Es entsteht dabei, ebenso wie beim Aluminiumcarbid, nach der Gleichung

$$Be_2C + 4\,H_2O = 2\,Be(OH)_2 + CH_4$$

Methan

Berylliumcarbonat Das normale Salz $BeCO_3$ $4\,H_2O$ erhalt man beim Verdunsten einer mit Kohlensaure gesattigten Losung von $Be(OH)_2$ in einer Kohlendioxydatmosphare Das mit Soda gefallte Carbonat bildet ein basisches Salz von unbestimmter Zusammensetzung, das in Ammoncarbonat leicht loslich ist

Berylliumchlorid, $BeCl_2$, entsteht durch Verbrennen des Metalls im Chlorstrom oder Chlorwasserstoffstrom Ferner bildet es sich beim Erhitzen von *BeO* mit Kohle im Chlorstrom oder in Tetrachlorkohlenstoff- bzw Phosgendampfen (CHAUVENET, *Compt rend Acad Sciences* **152**, 87) Seidenglanzende, weiße Nadeln, die bei etwa 400° schmelzen und bei hoherer Temperatur sublimieren Leicht loslich unter großer Warmeentwicklung in Wasser, loslich in Alkohol, Ather, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Benzol Raucht und zerfließt an der Luft unter Salzsaureabspaltung Wasserfreies Berylliumchlorid addiert Ammoniak Nach F EPHRAIM (*Ztschr physikal Chem* 81, 513 [1913]) bildet sich dabei das weiße $BeCl_2$ $6\,NH_3$, nach H STEINMETZ und K MIELEITNER (*Ztschr anorgan Chem* **80**, 71 [1913]) $BeCl_2$ $4\,NH_3$ Aus der wasserigen Losung krystallisiert das Hydrat $BeCl_2$ $4\,H_2O$, monokline, leicht zerfließliche Tafeln, die beim Erhitzen in Berylliumoxyd und Salzsaure zerfallen Die wasserige Chloridlosung ist stark hydrolytisch gespalten und reagiert daher sauer Beim Eindampfen solcher Losungen entstehen basische Salze unbestimmter Zusammensetzung

Berylliumbromid, $BeBr_2$, weiße glanzende Nadeln Entsteht beim Erhitzen des Metalls im Bromdampf Sublimiert bei 450° Das Bromid und ebenso das Jodid lagern bei tiefen Temperaturen Schwefelwasserstoff an unter Bildung der Thiohydrate $BeBr_2$ $2\,H_2S$ und BeJ_2 $2\,H_2S$ (BILTZ und KEUNECKE, *Ztschr anorgan allg Chem* **147**, 171)

Berylliumjodid, BeJ_2, gewinnt man am besten aus dem Carbid durch Erhitzen im trockenen Jodwasserstoffstrom Farblose Krystalle, die bei 510° schmelzen, bei 590° sieden

Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$ H_2O, entsteht als weißer Niederschlag aus Berylliumsalzlosungen mit Ammoniak Frisch gefalltes Hydroxyd ist in Kali- und Natronlauge leicht loslich. Bei langem Stehen sowie durch Erhitzen verliert es diese Fahigkeit und geht in ein korniges Produkt uber, das in K_2CO_3 sowie in verdunnten Alkalien und Sauren unloslich ist (G VAN OORDT, *D R P* 165 488; *Chem Ztrlbl* **1906**, I, 108) Beryllatlosungen scheiden beim Kochen je nach der Konzentration das Hydroxyd wieder ab $Be(OH)_2$ zieht CO_2 aus der Luft an und geht bei 440° in das Oxyd uber Uber die Adsorptionskraft des $Be(OH)_2$ s KLEEBERG (*Kolloid-Ztschr.* **37**, 17)

Berylliumnitrat, $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, ist ein zerfließliches, in Wasser leicht losliches Salz

Berylliumoxalat, $Be(C_2O_4)$ $3H_2O$, krystallisiert nach C. L PARSONS und W O ROBINSON (*Ztschr anorgan Chem* **49**, 178 [1906]) in großen rhombischen Platten, wenn man eine Losung von $Be(OH)_2$ in uberschussiger Oxalsaure verdunsten laßt 100 cm^3 Wasser losen bei 25° 63,2 g Trihydrat auf, 100 g $n/_{10}$-Schwefelsaure losen 72,65 g Salz auf n-Schwefelsaure wandelt es in das Sulfat um

Berylliumoxyd, BeO, ist ein leichtes weißes Pulver *D* 3, *Schmelzp* 2450° Die Loslichkeit des Berylliumoxyds in Wasser betragt nach REMY und KUHLMANN (*Ztschr analyt Chem.* **65**, 161) 0,20 mg/l Es entsteht beim Erhitzen des Sulfats, Nitrats u. s w Es schmilzt im Lichtbogen. Loslich in Sauren, außer wenn es stark gegluht gewesen In diesem Falle fuhrt man es durch Abrauchen mit H_2SO_4 in das Sulfat uber Es phosphoresciert in CROOKESschen Rohren schon blau.

Berylliumphosphate, $Be_3(PO_4)_2$ $6H_2O$, amorph, und $BeHPO_4$ $4H_2O$, krystallisiert, entstehen durch Versetzen einer Berylliumsalzlosung mit Na_3PO_4 bzw Na_2HPO_4 Bei Gegenwart von Chlorammonium fallt $BeNH_4PO_4$, das beim Gluhen in das Pyrophosphat $Be_2P_4O_7$ ubergeht. Uber die Berylliumphosphate s TRAVERS und PERRON (*Ann Chim* [10] **1**, 298)

Berylliumsulfat, $BeSO_4$ Nach TABOURY (*Compt rend. Acad. Sciences* **159**, 180) existieren Hydrate mit 4, 2, 1, 0,5 *Mol* H_2O Die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Hydrate sind noch nicht geklart Das Tetrahydrat geht nach KRAUSS und GERLACH (*Ztschr. anorgan Chem* **140**, 61) bei 120° in das Bihydrat uber, das bei 400° wasserfrei wird. Uber die Loslichkeiten der verschiedenen Sulfate vgl BRITTON (*Journ chem Soc. London* **119**, 1967) Aus einer stark schwefelsauren Losung krystallisiert nach WIRTH (*Ztschr anorgan. allg. Chem.* 79, 357 [1913]) das Bihydrat $BeSO_4$ verliert erst bei sehr hohen Temperaturen seinen gesamten SO_3-Gehalt Uber das System Ammonsulfat-Berylliumsulfat-Wasser s. BRITTON (*Journ chem. Soc London* **121**, 2612), uber das System $K_2SO_4-BeSO_4-H_2O$ s. BRITTON und ALLMAND (*Journ chem Soc London* **119**, 1463)

Wasserige Berylliumsulfatlosungen sind hydrolytisch gespalten, sie nehmen reichlich Hydroxyd auf. Beim Eindampfen solcher Losungen scheiden sich stark basische Produkte ab, die jedoch sicher keine chemischen Individuen sind (C L PARSONS, *Ztschr anorgan Chem* **42**, 254 [1904])

Berylliumsulfid, BeS, kann durch Verbrennung des Metalls im Schwefeldampf dargestellt werden K MIELEITNER und H STEINMETZ (*Ztschr anorgan Chem* **82**, 92 [1913]) erhielten es bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wasserfreies Berylliumchlorid bei Rotglut Es ist eine weiße, amorphe Masse, die sich schon an der Luft unter H_2S-Entwicklung zersetzt Beim Erhitzen verbrennt es zu SO_2 und BeO. Nach W BILTZ (*Ztschr anorgan Chem* **82**, 438 [1913]) weist das Sulfid eine deutliche Phosphorescenz auf

Verwendung Preise. In der Technik wird hauptsachlich der Beryll verarbeitet, der aus Norwegen, Frankreich und neuerdings aus Nordamerika eingefuhrt wird. Die Einfuhr beträgt nach den Angaben der Firma Dr R STHAMER in Hamburg, die als Lieferantin für Berylliumverbindungen in Betracht kommt, pro Jahr 10 000 bis 20 000 kg Der Preis des Minerals beträgt je nach Gute etwa 40—50 M pro 100 kg Das für die Technik vorzugsweise in Betracht kommende Nitrat kostete fruher 40—50 M pro 1 kg, ist im Oktober 1913 auf 12,50 M zuruckgegangen und kostet 1927 etwa 14—15 M. je 1 kg Es werden pro Jahr etwa 2000—3000 kg Nitrat abgesetzt, die in der Gasglühlichtindustrie Verwendung finden Man gebraucht dort Berylliumsalze neben Aluminiumverbindungen als Hartemittel, um den Gluhkorper versandfähig zu machen Weitere Verwendung im großen hat das Beryllium z Z noch nicht gefunden, jedoch ist dieses Element infolge seiner ausgepragten Eigenschaften zweifellos befahigt, sich weitere Verwendungsgebiete zu erobern. So wirken nach O. HAUSER (*Chem.-Ztg* **15**, 146 [1913]) Berylliumverbindungen katalytisch als Reaktionsbeschleuniger bei der Darstellung von Estern organischer Sauren Auch sind Versuche angestellt worden, das Beryllium als Hartemittel fur Stahl, sowie seine Acetatlosung an Stelle des Aluminiumsalzes zu verwenden. Das Fluorid kann als Fullmaterial für Dochtkohlen gebraucht werden Nach TWELLS (*Chem Ztrlbl* **1922**, IV, 427) eignet sich Berylliumoxyd als Bestandteil von Porzellan fur Hochspannungsisolatoren Die besten Ergebnisse erhielt TWELLS mit Mischungen von 48,54% Ton, 13,3—23,98% Feldspat, 0—5,83% Flint und 21,65—37,63% Berylliumoxyd In richtigem Mengenverhaltnis erhoht Berylliumoxyd die Seitendruck- und Stoßfestigkeit, die Hitzewiderstandsfahigkeit und die Dielektrizitatskonstante Das Metall

ist bei höheren Temperaturen duktil, eine Eigenschaft, die es z B mit dem Wolfram teilt, das ebenfalls bei gewohnlicher Temperatur nicht ziehbar ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Metallegierungen des Berylliums eine praktische Verwendung finden können, insbesondere wegen des geringen *spez. Gew.* des Berylliums (1,842; $Al = 2{,}7$) beim Luftschiffbau Nach J. BECKER (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 181) betragt der Preis für 1 *g Be*-Metall 6 M. Es ist möglich, daß das Metall in der Elektroakustik und Röntgentechnik zu verwenden ist, da es die Röntgenstrahlen 17mal besser durchlaßt als Aluminium. Von Interesse sind auch die Berylliumlegierungen. Durch Zusatz von 2% *Be* zu Eisen steigert sich die Harte von 100 auf 300. Kupferlegierungen mit 6,3% *Be* sind so hart wie Stahl (*Ztschr angew Chem* **40**, 1163 [1927]).

Literatur: ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, II, 2, Leipzig 1905 — MOISSAN, Traité de chimie minérale III, 1903 — GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie II, 2, 1909 Text-book of inorganic chemistry Vol 3, part 2 Beryllium and its congeners By I C. GREGORY and MAY S BURR London, J Griffin & Co 1926 — K. ILLIG, Herstellung und Verwendung des Leichtmetalles Beryllium. *Ztschr angew. Chem.* **40**, 1163 [1927] *Fritz Wirth.*

Berylliumlegierungen. Beryllium kommt als mengenmäßige Hauptkomponente für Legierungen nicht in Frage, da es als Element dem Silicium in seiner Eigenschaft näher steht als dem Aluminium und sein Preis außerdem wohl zu hoch sein würde Dagegen konnte es nach neueren Untersuchungen als Zusatzmetall in kleinen Mengen Bedeutung gewinnen Nach *D. R. P.* 386 301 soll ein Zusatz von Beryllium zu Aluminium, das gleichzeitig noch andere Metalle, z. B. Kupfer, Zink, Magnesium, enthält, feste und korrosionsbeständige Legierungen ergeben; ahnliches beansprucht *D. R. P.* 361 086 für Magnesiumlegierungen Nach *D. R. P.* 375 244 soll Beryllium mit Zink durch Wärmebehandlung veredelbare Legierungen bilden Nach neueren Untersuchungen von MASING (*Ztschr. Metallkunde* **1928**, 19) sind auch die Legierungen von Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen mit einigen Prozenten Beryllium durch Abschrecken und anschließendes Anlassen veredelbar, wobei sich teilweise sehr hohe Festigkeit und Harte erreichen lassen, allerdings unter erheblichem Abfall der Dehnung Diese Veredelung ist nicht an eine vorhergehende Reckbehandlung gebunden, sondern auch in Gußstucken zu erzielen Der Effekt der Vergutungsbehandlung geht aus folgendem Beispiel hervor

Festigkeitseigenschaften einer Legierung aus 97,5% *Cu* und 2,5% *Be*

		Abgeschreckt	Vergütet	Enthartet
Streckgrenze	kg/mm^2	15,7	128	31,1
Zugfestigkeit	„	48,9	1[illegible]5	66,3
Dehnung	%	52	0,8	21,0

Es lassen sich also vor allem sehr harte Legierungen erzielen Die chemische Angreifbarkeit entspricht der der Zinn- und Aluminiumbronzen. Uber die technische Verwertbarkeit kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden *E H Schulz*

Betain, Trimethylglykokoll, von C SCHEIBLER (Ztschr f Chem **1866**, 279; *B.* **2**, 292 [1869]) im Saft der Runkelrube (Beta vulgaris) entdeckt, bildet große, zerfließliche Krystalle (aus Alkohol), deren wasserige Losung neutral reagiert Sie verlieren ihr Krystallwasser uber Schwefelsaure oder beim Erwarmen auf 100°, schmelzen bei 293° unter Schaumen und liefern bei der Destillation viel Dimethylaminoessigsauremethylester, $(CH_3)_2N\ CH_2\ CO_2 \cdot CH_3$, als Umlagerungsprodukt Betain ist gegen chemische Angriffe ungemein bestandig. Man kann es mit *konz* Schwefelsaure auf 140° und hoher erhitzen oder mit Konigswasser langere Zeit kochen, ohne es zu verandern. Es ist auch physiologisch indifferent Den Korper des Menschen und der meisten Tiere passiert es unzersetzt, und nur in dem der Wiederkauer scheint es gespalten zu werden Beim Kochen mit Natronlauge gibt es Glykolsaure, desgleichen wenn man es mit Alkohol zusammen der Lebenstatigkeit des Pilzes Willia anomala Hansen aussetzt (F EHRLICH und F. LANGE, *B* **46**, 2746 [1913])

$$(CH_3)_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown CH_2}\!\!>CO + H_2O$$

Betainchlorid (Betainhydrochlorid, Betainchlorhydrat) besteht aus schönen, monoklinen Tafeln oder Prismen, die bei 227–228° unter Zersetzung schmelzen und in kaltem absoluten Alkohol unlöslich sind. Erhitzt man sie im geschlossenen Rohr auf 260–270°, so zerfallen sie großtenteils in Tetramethylammoniumchlorid und Kohlensäure.

$(CH_3)_3N\langle^{Cl}_{CH_2\cdot CO_2H}$

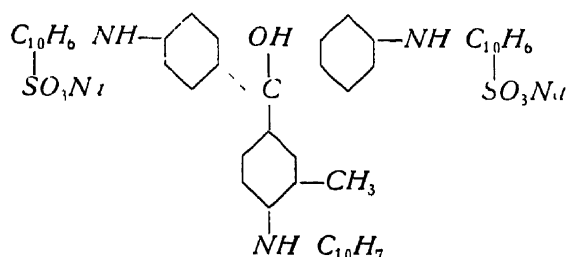
Betain ist häufig als Bestandteil von Pflanzenteilen beobachtet worden, so in Baumwoll- und Wickensamen, in Malzkeimen, meist mit Cholin zusammen, mit dem es durch konstitutionelle Beziehungen verknüpft ist und aus dem es durch Oxydation entsteht. Synthetisch erhält man es durch Methylierung von Glycin und Sarkosin sowie durch Anlagerung von Chloressigsäure an Trimethylamin. Da es in der Zuckerrübe vorkommt, so sammelt es sich in der Melasse und Melasseschlempe an und wird aus dieser technisch nach der von F. EHRLICH (*D R. P.* 157 173) angegebenen Methode dargestellt (s auch H STOLTZENBERG, *D R. P.* 243 332; *B.* **45**, 2248 [1912], **46**, 557 [1913]; *Chem Ztrlbl.* **1914**, I, 22, F. EHRLICH, *B.* **45**, 2409 [1912], *Ztrbl. Zuckerind* **16**, 1271 [1908], *Chem.-Ztg.* **1911**, 661; F. EHRLICH und F. LANGE, *B.* **46**, 2750 [1913], VL. STANEK, Böhmische Ztschr. f Zuckerind. **26**, 287 [1901/1902], K. ANDRLIK, ebenda **28**, 404 [1903/1904]; K. URBAN, ebenda **37**, 339 [1912/1913]).

1 *kg* Melasseschlempe (*D* 1,4) wird mit $1\frac{1}{2}$ *l* 96%igem Alkohol 24h lang bei gewohnlicher Temperatur extrahiert. Der Alkohol nimmt fast alles vorhandene Betain, aber nur sehr wenig andere Stoffe auf Die Operation wird in einer Kugelmuhle oder in einer sich uber Kopf drehenden Flasche unter Zuhilfenahme schwerer Bleikugeln ausgefuhrt Der Extrakt wird im Vakuum zu einem zahen Syrup eingedampft, dieser in 300 cm^3 heißem Wasser gelost und die Flussigkeit nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoff gesattigt Nach eintagigem Stehen wird wieder filtriert und eingedampft Dann lost man in 800 Tl Wasser, saugt abgeschiedene Huminsubstanzen ab, entfarbt mit Tierkohle und dunstet das Filtrat im luftverdunnten Raum bei einer 60° nicht uberschreitenden Temperatur ein. Man erhalt einen Krystallbrei von Betainchlorid, den man mit Alkohol wascht Die Ausbeute an rohem Salz betragt etwa 15%, an reinem 10–12% des Ausgangsmaterials Die extrahierte Schlempe kann auf Pottasche verarbeitet werden Zum Umkrystallisieren eignet sich sehr gut Methylalkohol, s auch *Agfa, D R P* 276 489, 281 056, 348 380, 348 381 Das Verfahren wird von der *Agfa* im großen ausgefuhrt

Die synthetische Darstellung des Betainchlorids liefert gute Ausbeute. Man erhitzt ein Alkalisalz der Chloressigsaure mit Trimethylamin und Alkohol oder Wasser unter Druck und fuhrt das erhaltene Betain mit Salzsaure in das Chlorid uber (*Agfa, D. R P* 269 701) Man versetzt Chloressigsaureathylester mit alkoholischer Trimethylaminlosung und verseift den Ester durch Kochen mit Salzsaure (A KOEPPEN, *B* **38**, 167 [1905]) Darstellung aus salzsaurem Aminoessigsauremethylester *Agfa, D. R. P* 269 751, aus Dimethylaminoessigsauremethylester *Agfa, D R R* 269 338 Bislang ist die synthetische Darstellung des Betainchlorids nicht im großen ausgefuhrt worden

Zur Analyse empfiehlt es sich, das Betain mit einer Losung von Jod und Jodkalium als Perjodid, $C_5H_{11}O_2N\ HJ\cdot J_5$, zu fallen und den Stickstoffgehalt des Niederschlags nach KJELDAHL zu bestimmen

Betainchlorid wird unter dem Namen Acidol (Bd **I**, 165) von der *I. G* als Ersatz der offizinellen Salzsäure, sozusagen als feste Salzsäure, in den Handel gebracht Es wirkt bei innerlicher Verabreichung wie letztere, weil es durch Wasser weitgehend hydrolysiert wird (FLATOW, *Dtsch. med. Wchschr* **1905**, Nr 44, SILBERGLEIT, Therapie der Gegenwart **1906**, 387, KEIL, Medico **1906**, Nr 47) Acidol-Pepsin (Bd **I**, 165) wird statt Salzsaure-Pepsin verordnet Ferner wird das Betainchlorid als Ersatz der Weinsaure in Brausepulvern empfohlen (*Ztschr angew Chem* **39**, 912 [1926]) Verwendung mit borsaurem Hexamethylentetramin zusammen als Harndesinfiziens *Agfa, A P.* 1 588 753, mit Calciumchloridlösung zusammen als Glycerinersatz *Agfa, D R P.* 328 530, zur Entwicklung von Blausaure durch Vergasung (fur Schadlingsbekampfung) CHEM. FABRIK DR H STOLTZENBERG, *D. R. P* 420 729 *G Cohn*

Betaminblau 8 B (*I. G*), 1883 von MELDOLA entdeckter saurer Triphenylmethanfarbstoff, sulfuriertes β-Naphthylrosanilin, metallisch glanzende Stücke, in Alkohol unloslich, farbt ein grunliches Blau auf Seide im gebrochenen Bastseifenbade, wird aber auch auf baumwollene Garne und Futterstoffe im schwefelsauren Alaunbade, wo Licht- und Waschechtheit nicht in Frage kommen, gefärbt *Ristenpart*

[Strukturformel: $C_{10}H_6(SO_3Na)$–NH–C_6H_4 und C_6H_4–NH–$C_{10}H_6(SO_3Na)$ an C(OH), dritter Ring $C_6H_3(CH_3)$–NH $C_{10}H_7$]

Betanolblau (*Geigy*) wird aus Blauholz (fur den Chromdruck auf Baumwolle) hergestellt. *Ristenpart*

Betilon (AUGUSTA-VIKTORIA-APOTHEKE, Berlin), Natriumsalz des sauren Schwefelsäureesters des mandelsauren Benzylesters $C_6H_5\ CH_2 \cdot O \cdot CO\ CH(C_6H_5) \cdot OSO_3Na$. Wird nach *D. R. P.* 441463 hergestellt, indem der Benzylester der Mandelsäure mit Chlorsulfonsäure verestert und in das Alkalisalz umgewandelt wird. Weiße Krystalle von bitterem Geschmack. *Schmelzp.* gegen 106°, zersetzt sich bei 200°. In Wasser, Alkohol, Aceton loslich. Wirkt bei Spasmen aller Art. Tabletten 0,25—0,5 *g*. *Dohrn*

Beton s Mörtel.

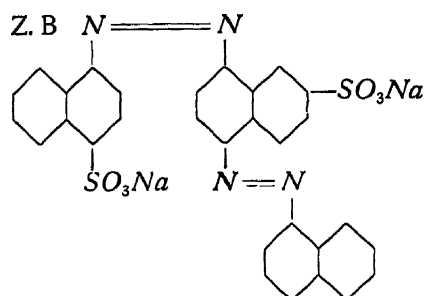
Betriebsstoffe s. Motortreibmittel.

Beuchen s Baumwolle, Bd. **II**, 125.

Bicarbonat ist die abgekürzte Bezeichnung für Natriumbicarbonat, s Natriumverbindungen.

Bichromate s. Chromverbindungen.

Biddery-Metall ist eine Legierung von Zink mit 3—11% Kupfer, 3% Blei und 1,5% Zinn, die durch Behandlung mit einer Kupfervitriollosung eine samtschwarze Farbe annimmt und zu Kunstgüssen dient. *E H Schulz.*

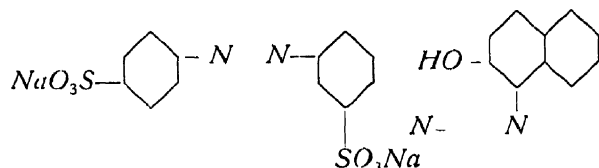
Biebricher Patentschwarz 4 AN, 6 AN, 4 BN (*I G.*), 1891—1896 von ELBEL, KRECKE, ROSENBERG hergestellte saure sekundäre Disazofarbstoffe für Wolle, die die 1,6- bzw. 1,7-Naphthylaminsulfosäure in Mittelstellung und α-Naphthylamin in Endstellung enthalten *D. R P* 73901, 83572, 84460 (*Friedländer* **3**, 552; **4**, 735 und 737). Dunkelbraune Pulver, in Alkohol blau loslich. Licht- und säureechte Schwarz, auch für Wolldruck. Auch die Marken KS und KSB [1910] sind für die Neutralfarberei von Wollstuckware geeignet. Die Marke EPT entspricht Amidonaphtholschwarz 4 B, die Marke JBL Amidoazoschwarz B *Ristenpart.*

Z. B $N{=}N$, SO_3Na, SO_3Na, $N{=}N$

Biebricher Säurefarbstoffe (*I. G.*) sind gut gleichfarbende saure Wollfarbstoffe Hierhin gehoren

Biebricher Saureblau BB, 1896, Triphenylmethanabkommling.

Biebricher Saurerot 2B, 5B Azoabkommlinge der Naphthalinperidioxysulfosäure K, 2G 37122 gleich Amidonaphtholrot G

Biebricher Saureschwarz SB, ST, Azofarbstoffe, die lichtecht sind und Baumwolleffekte weiß lassen *Ristenpart*

Biebricher Scharlach R extrafein (*I G*), 1879 von NIETZKI hergestellter Disazofarbstoff aus Aminoazobenzoldisulfosaure und β-Naphthol *D. R P.* 16482 (*Friedlander* **1**, 433, *Möhlau-Bucherer* 165) Rotbraunes Pulver, auch in Alkohol ziemlich loslich, in *konz* Schwefelsaure mit gruner Farbe loslich. Dient auch zum Färben von Seide, sowie Jute und Cocos, ferner zur Herstellung von Lackfarben. *Ristenpart*

NaO_3S—, —N N—, HO—, N—N, SO_3Na

Biebricher Scharlach R medicinale (*I G*), reines Amino-azotoluol-azo-β-naphthol (s Scharlach R), bildet ein dunkelrotbraunes Pulver *Schmelzp* 184—185° Unloslich in Wasser, wenig loslich in kaltem Alkohol, leichter in Chloroform Phenole, ebenso Fette und fette Öle losen leicht, Vaseline und Paraffine dagegen kalt nur wenig Empfohlen 1906 als ein die Epithelisierung von Wundflachen beforderndes Mittel in Form 5—10% iger oliger Lösung bzw. als Salbe, nicht mehr im Handel und ersetzt durch Aminoazotoluol, Azodermin oder Pellidol *Zernik.*

Bienenwachs s. Wachs

Bier ist ein Getränk, das aus Malz, Hopfen und Wasser erzeugt und durch Hefe in geistige Gärung versetzt ist, Alkohol, Kohlensäure und gewisse Mengen unvergärbarer sowie meist noch geringe Mengen vergärbarer Stoffe enthält und sich in einer langsamen Nachgärung befindet, die auch ganz aufgehoben werden kann.

Nach[1] dem im Deutschen Reiche geltenden Biersteuergesetz vom 9. Juli 1923 darf zur Bereitung von untergärigem Bier (Lagerbier) nur Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser verwendet werden. Die Bereitung von obergärigem Bier unterliegt derselben Vorschrift; es ist hierbei jedoch auch die Verwendung von anderem Malze und von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker sowie von Stärkezucker und von Farbmitteln, die aus Zucker der bezeichneten Art hergestellt sind, zulässig. Diese Ausnahme hat nicht statt in Bayern, Württemberg und Baden, in diesen Staaten sind Malzersatzstoffe jeder Art bei allen Bieren verboten. Rohfrucht, z. B. Reis oder Mais, darf in Deutschland zur Bierbereitung nicht verwendet werden. Ein Surrogatverbot hat unter anderem auch Schweden. Andere Länder, wie z. B. Großbritannien, lassen Zucker und Malzersatzstoffe, auch Rohfrucht, zur Bierbereitung zu. In den nordischen Ländern und Nordamerika sind infolge des Einflusses der Abstinenzbewegung die Bierbrauerei stark einschränkende Gesetze erlassen worden. So ist in Finnland seit 1919 ein Alkoholverbotsgesetz in Geltung, das die Herstellung, die Einfuhr und den Verbrauch von Getränken mit einem Alkoholgehalt von mehr als 2 *Vol.-%* verbietet. In Schweden ist das BRATT-System, eine Abart des Gotenburger Systems, zur Regelung des Verkehrs mit alkoholischen Getränken eingeführt. Norwegen hat das Gemeindebestimmungsrecht für den Ausschank von Bier und Wein; der Ausschank von Spirituosen ist praktisch noch immer verboten. Am bekanntesten ist das im Jahre 1921 durch das sog. VOLSTEAD-Gesetz in den Vereinigten Staaten von Amerika eingeführte, in der Verfassung verankerte gesetzliche Alkoholverbot, das die Herstellung und jeden Verkehr mit Getränken von über 0,5 *Vol.-%* Alkoholgehalt (außer für medizinische Zwecke) untersagt und unter schwere Strafe stellt. Als Folge des Verbots hat sich aber hier, sowie ebenso in Finnland, kein Rückgang des Konsums alkoholischer Getränke ergeben, sondern nur eine Abwanderung auf den Verbrauch stark alkoholhaltiger Getränke, die, vielfach gesundheitsschädlich, leichter im Schmuggel- und Schleichhandel vertrieben werden können.

Das Bier zählt zu den ältesten menschlichen Genußmitteln, seine Bereitung im Haushalt geht zurück bis in die vorgeschichtliche Zeit. Wie das Brotbacken und die ganze hauswirtschaftliche Tätigkeit war das Bierbrauen ursprünglich Sache der Frau. Erst mit der Entwicklung zum Gewerbe geht diese Arbeit auf den Mann über.

Die ältesten geschichtlichen Hinweise auf die Malz- und Bierbereitung finden sich in den bildlichen Darstellungen der alten Babylonier. Dieses älteste Kulturvolk der Menschheit hat schon 7000 Jahre v. Chr. Bier gebraut und es als einen wichtigen Teil seiner Nahrung beständig genossen. Im 5. Jahrtausend v. Chr. treten bereits gewerbliche Brauereibetriebe und gelernte Brauer in die Erscheinung. Das Bierbrauen geschieht aus gemalztem und ungemalztem Getreide, u. zw. aus Emmer und Gerste in verschiedenartigem Mischungsverhältnis. Von den Babyloniern haben die Ägypter dann die Malz- und Bierbereitung mit der Kenntnis des Kulturgetreides übernommen. Auch bei den Ägyptern stand das Brauwesen unter der Herrschaft der Pharaonen als besonderer Gewerbezweig in großer Blüte. Später in der hellenischen und der römischen Kulturepoche trat der Wein als Genußmittel und Gesellschaftsgetränk in den Vordergrund, das Bier war jetzt das Getränk der unzivilisierten Völker (der Thraker, Skythen, Kelten und besonders der Germanen [TACITUS]). Deutschland und überhaupt der Norden ist denn auch in der Folge die Hauptpflegestätte der Bierbrauerei geworden und geblieben.

Die Biere der ältesten Zeit waren vermutlich unter ausschließlicher Verwendung gemalzter oder ungemalzter Cerealien (Hirse, Gerste, Emmer, Hafer) bereitet. Sie erhielten ihr Aroma außer durch Zusätze wie Honig (Meth), Baumrinden, Pilze, allerlei Würzkräuter u. s. w. durch die natürliche Säuerung. Die Gärung wurde durch frei vorkommende Hefen hervorgerufen oder aber durch den Zusatz von Honig oder Baumsäften vermittelt, die Hefepilze zu enthalten pflegen. Doch fehlte der ersten Art von Bieren wohl der Hopfenzusatz, der heutzutage dem Bier in erster Linie Geschmack und Aroma verleiht. Durch die neuesten, von der Gesellschaft für die Geschichte und Bibliographie des Brauwesens veranlaßten Forschungen wird die Verwendung des Hopfens als aromaspendendes Würzemittel bereits in Babylonien um die Mitte des ersten vorchristlichen Jahrtausends zur Zeit der Gefangenschaft der Juden nachgewiesen, während man früher über das gehopfte Bier erst seit dem

[1] Bearbeitet von H. SCHULZE-BESSE.

achten bis elften nachchristlichen Jahrhundert dokumentarische Belege besaß. Erst zu dieser Zeit nämlich wird der Hopfen in Deutschland in der Nähe des Klosters Freising kultiviert. Seine Verwendung zur Bierbereitung wird zum ersten Male im Jahre 1079 urkundlich erwähnt. Im 13. und 14. Jahrhundert ist der Hopfenzusatz bereits allgemein üblich geworden. Nach Deutschland scheint der Gebrauch des Hopfens zur Bierbereitung entweder vom Osten oder von den Niederlanden (Brabant, Flandern) aus gekommen zu sein, wo die Brauerei schon früh in Blüte stand (die Sage von JAN PRIMUS Gambrinus). Den Ursprung des gehopften Bieres wird man jedenfalls im Zweistromlande des Euphrat und Tigris zu suchen haben, von wo es dann unter anderem auch die mongolischen Völkerschaften wahrscheinlich übernommen haben. So kennt auch das Kalewala, das Nationalepos der Finnen, das aus der Zeit vor der Einwanderung der Finnen aus Asien nach Europa stammt, in seiner ausführlichen Schilderung der Bierbereitung bereits die Verwendung des Hopfens.

Die Pflege des Brauwesens lag im Mittelalter bei den Klöstern und bei den Städten. In den norddeutschen Städten entwickelte sich die Brauerei bald zu einem blühenden Gewerbe, das den zu Brauergilden zusammengeschlossenen Bürgern „güldene Nahrung" brachte. Die Hansestädte, so besonders Hamburg und Danzig, trieben schon im 14. und 15. Jahrhundert einen lebhaften Bierexport. Fast jede größere norddeutsche Stadt hatte ihre Bierspezialität; berühmt war besonders das in der Stadt Einbeck gebraute Bier, das dem Bockbier den Namen gegeben haben soll (Ainpöckisch Bier, Ainpöck). Bier war das Getränk aller Stände, an der kaiserlichen Tafel wie bei dem gemeinen Manne war es heimisch. Außerordentlich entwickelt waren darum auch die Trinksitten, und vielfach wurde die Leistung von Strafen und Bußen in Bier festgesetzt.

In jener ersten Blütezeit der Brauerei im Norden Deutschlands zu Anfang des 17. Jahrhunderts ist das erste Werk über das deutsche Brauwesen geschrieben, nämlich des Doktors beider Rechte JOHANNES KNAUST „Fünff Bücher von der göttlichen und edlen Gabe, der philosophischen, hochtheweren und wunderbaren Kunst Bier zu brawen". „Von Weitzen oder Gerste", so lehrt er, „wird das Bier gebrawet, je reiffer und voller das Korn, je besser es sich schicket." Über die verschiedenen Biere aus nicht weniger als 133 Städten kann er aus eigener Wissenschaft berichten.

Mit den verheerenden Wirkungen des Dreißigjährigen Krieges geriet das blühende norddeutsche Brauwesen in völligen Verfall. Die jeglichen Wettbewerb ausschließenden Vorrechte bestimmter Kreise der Bürgerschaft auf das „Brauurbar" und die Gepflogenheit des „Reihebrauens" ließen die Brauereien im Norden Deutschlands in der Folgezeit immer mehr zurückgehen.

Zu neuer Blüte aber kam das Braugewerbe in Bayern, das bekanntlich noch heute eine hervorragende Stellung als „Bierland" behauptet. Im Landtagsabschied von 1516 bereits wurde das für den Ruf des bayerischen Bieres wesentliche Surrogatverbot zum ersten Male ausgesprochen: „daß füran allenthalben in Unsere Stette, Märkte und auf dem Lande zu keinem Pier merer Stukh dann allein Gersten, Hopfen und Wasser genommen und gebraucht solle werden." Das Brauwesen war landesherrliches Regal, und die bayerischen Kurfürsten ließen sich seine Pflege besonders angelegen sein. Im Jahre 1614 berief der kurfürstliche Hof einen Einbecker Braumeister, um im Hofbräuhaus Bier nach Einbecker Art brauen zu lassen.

Waren ferner die norddeutschen Biere ebenso wie die niederländischen früher sämtlich obergärig gebraut worden, so wurden die bayerischen Biere nach dem in der Neuzeit immer mehr vorherrschend gewordenen untergärigen Verfahren hergestellt. In einem bayrischen Kloster soll im 15. Jahrhundert zuerst untergäriges Lagerbier hergestellt worden sein, jedenfalls ist es für die damalige Zeit bereits urkundlich nachgewiesen. Und ein bayerischer Klosterbrauer, der Jesuitenpater BENNO SCHARL († 1812), hat als erster die Regeln für die Herstellung untergärigen Bieres in mustergültiger Weise beschrieben. Die untergärigen Biere haben dann besonders seit der Mitte des 19. Jahrhunderts das obergärige Bier überall stark in den Hintergrund gedrängt. Nur England hat auch heute noch ausschließlich an dem obergärigen Verfahren festgehalten.

Mit der Aufhebung der Bann- und Zwangsrechte, der Einführung des maschinellen Betriebes in die Brauerei und Mälzerei – besondere Bedeutung haben die Erfindung der Eismaschine und die Einführung der künstlichen Kellerkühlung zu Beginn der Achtzigerjahre – und vor allem infolge der eine exakte Gärführung und Betriebskontrolle ermöglichenden Nutzbarmachung der Ergebnisse der technisch-wissenschaftlichen Forschung (hervorzuheben die Einführung des Saccharometers und der Hefereinzucht) hat das deutsche Braugewerbe im Süden wie im Norden den Aufschwung genommen, der seinen Weltruf begründet hat. *H. Schulze-Besse.*

A. Die Rohmaterialien der Bierbrauerei.

Als solche kommen das Brauwasser, die Gerste und der Hopfen in Betracht.

1. Das Brauwasser.

Das Wasser findet bei der Bierbereitung zu den verschiedensten Zwecken Verwendung. Unter Brauwasser im engeren und eigentlichen Sinne des Wortes versteht man das Wasser, das im Sudhaus zur Herstellung der Würze aus dem Malz benutzt wird.

Das Brauwasser spielte von jeher bei den Praktikern eine große Rolle, längst ehe die Wissenschaft sich der Brauwasserfrage bemächtigt hatte. Die Praxis hing zäh an der Meinung, daß das Wasser von Bedeutung sei für den Biercharakter und daß zur Herstellung bestimmter Biertypen auch ein typisch zusammengesetztes Wasser erforderlich sei. Die Wissenschaft wußte lange nichts Rechtes mit der

Brauwasserfrage anzufangen, und fast alle auf diesem Gebiet durchgeführten Untersuchungen trafen nicht den Kern der Sache und führten zu keinem positiven Urteil. Schließlich einigte man sich auf die Formel: Jedes gute Trinkwasser ist auch ein gutes Brauwasser; und damit brachte man die Erörterungen über diesen Gegenstand für Jahre so ziemlich zum Stillstand

Seit dem Jahre 1910, in der Hauptsache veranlaßt durch die Vorträge von W WINDISCH gelegentlich der Oktobertagungen der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, ist die Brauwasserfrage wieder in Fluß gekommen und zum größten Teil praktisch gelöst. Auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen und praktischer Versuche in der Technik teilt W WINDISCH die Salze des Brauwassers bezüglich ihres Einflusses beim Bierbrauen ein in chemisch wirksame und chemisch unwirksame Salze Unter die chemisch wirksamen zählt er alle die Wassersalze, die mit den Bestandteilen des Malzes bzw. der Würze chemische Umsetzungen veranlassen, zu den unwirksamen dagegen die Salze, die zu keinem Malz- und Würzebestandteil in eine die Beschaffenheit des Bieres beeinflussende Reaktion treten. Zu den letzteren Salzen gehoren alle Kalium- und Natriumverbindungen des Wassers mit Ausnahme der Carbonate (Soda); die übrigen Kalium- und Natriumsalze können nur bei starkem Ubermaß (bei hohem Gehalt des Wassers an Salpeter, Kochsalz und Glaubersalz) durch Massenwirkung ungünstig in die Erscheinung treten, als Elektrolyte die Ausscheidungsvorgänge beeinflussen und letzten Endes im Biergeschmack zum Ausdruck kommen.

Die chemisch wirksamen Salze des Brauwassers zerfallen wieder in 2 Gruppen *a)* in aciditätvernichtende Salze, *b)* aciditätfördernde Salze.

Zu den aciditätvernichtenden Wassersalzen gehören alle Carbonate der Alkalien und der Erden (Natrium-, Calcium- und Magnesiumcarbonat), zu den aciditätfördernden alle ubrigen Erdsalze (vornehmlich die Sulfate und Chloride des Calciums und des Magnesiums).

In diesen beiden Funktionen ist die Bedeutung dieser Brauwassersalze in erster Linie begründet Alle wichtigen Vorgänge bei der Bierherstellung, die Losungs- und Ausscheidungsvorgange, stehen unter dem Einfluß der Acidität Maßgeblich hierbei ist weniger die Acidität, die sich durch Titration mit Alkali messen läßt, d. h die potentielle Aciditat, als vielmehr die Dissoziation der sauren Stoffe, die aktuelle Acidität, die Wasserstoffionenkonzentration oder das p_H Potenzielle und aktuelle Aciditat gehen durchaus nicht parallel, ein Steigen oder Fallen der Titrationsacidität braucht nicht Hand in Hand zu gehen mit einem Steigen oder Fallen der aktuellen Acidität oder der Wasserstoffionenkonzentration Die Titrationsaciditat kann steigen oder fallen, ohne daß die aktuelle Acidität sich auch nur im geringsten andert. Das ist um so mehr der Fall, je reicher die betreffenden Milieus sind an Stoffen, die geeignet sind, die Wirkung starkerer, also starker dissoziierender Sauren oder Alkalien unter Bildung von sauren Verbindungen, die schwacher dissoziert sind, abzuschwächen, gewissermaßen „abzupuffern“ Solche Substanzen heißen denn auch „Puffer“. Zu diesen Puffersubstanzen gehören die Phosphate, die Eiweißstoffe, Aminosauren, organische Salze u a m Gibt man z B. zu einer Flüssigkeit wie der Bierwürze, die primäre und sekundare Phosphate enthalt, Salzsäure, die bekanntlich eine starke Saure, d h. fast vollstandig in wässeriger Losung dissoziiert ist, so setzt diese sich mit dem sekundären Kaliumphosphat unter Bildung von Kaliumchlorid und primarem Phosphat um, welch letzteres saures Salz weniger dissoziiert ist, also weniger Wasserstoffionen abspaltet als die Salzsäure; die Titrationsacidität steigt in diesem Falle genau um den Betrag der zugesetzten Salzsaure, die aktuelle Aciditat oder die Wasserstoffionenkonzentration steigt von einer gewissen Menge Salzsaure ebenfalls, aber keineswegs im Verhaltnis der mit der Salzsaure zugefügten Menge von Wasserstoffionen. Es „verschwinden“ umsomehr Wasserstoffionen, d. h. die aktuelle Aciditat steigt umsoweniger und langsamer, je reicher die Würze an

sekundärem Phosphat ist, je besser sie „gepuffert" ist. In gleicher Richtung wirken auch z. B. die Salze der organischen Säuren, die bei der Zufuhr von stark dissoziierter Salzsäure das Salz dieser Säure unter Abspaltung der äquivalenten Menge der organischen Säure bilden, welch letztere als „schwache" Säure weniger dissoziiert ist und demzufolge weniger Wasserstoffionen in die Flussigkeit entsendet als die äquivalente Menge der stärkeren Säure. Die „Pufferung" steht also zu der Wasserstoffionenkonzentration bzw. deren Beeinflussung in engster Beziehung. Beide sind bei der Bierherstellung gleichermaßen von Bedeutung.

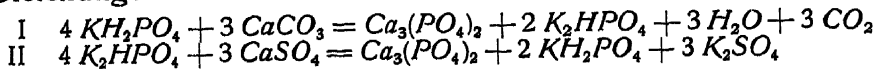
Malz bzw. Würze reagieren „sauer" gegen Lackmus; sie verdanken ihre saure Reaktion in der Hauptsache sauren Salzen, in erster Linie den primären Phosphaten. Auf diese wirken die Carbonate des Wassers neutralisierend ein, u. zw. mit verschiedenem Erfolge. Das Natriumcarbonat bildet sekundares Alkaliphosphat, das in der Würze in Lösung bleibt, das Calciumcarbonat bildet dagegen in der Hauptsache sekundäres und tertiäres unlösliches Calciumphosphat, die sich beim Kochen ausscheiden. Die Alkalität der Würze ist also fur äquivalente Mengen der beiden Carbonate bei der Soda großer als beim Calciumcarbonat. Das Magnesiumcarbonat steht in der Mitte, es steht aber der Soda näher. Die Maischarbeit, d. h. die Überführung der unlöslichen Malzbestandteile in loslichen Würzeextrakt, wird bewirkt durch die chemische Arbeit der Enzyme. Diese wird beeinflußt durch die Reaktion der Flüssigkeit, in der sie wirken, durch die Wasserstoffionenkonzentration. FERNBACH hat festgestellt, daß die Verhältnisse fur den Stärkeabbau durch die Diastase und den Eiweißabbau durch die Peptase, die beiden hauptsächlichsten Vorgänge beim Maischen, am günstigsten sind in Flüssigkeiten, die neutral sind gegen Methylorange (p_H 4,4). Maischen und Würzen sind nie neutral gegen Methylorange; trotzdem geht in diesen Medien der enzymatische Stärke- und Eiweißabbau unter nicht abnormalen Verhaltnissen glatt vonstatten. Es scheinen also nicht alle Verbindungen der Maische, die alkalisch gegen Methylorange reagieren, der enzymatischen Wirkung erheblich hinderlich zu sein. Hierzu gehören jedenfalls organische Salze, Eiweißabbauprodukte u. s. w. (s. WINDISCH, *Wchschr Brauerei* **1913**, 535). Von Einfluß auf die enzymatischen Vorgänge sind aber erwiesenermaßen die Phosphate der Maische (FERNBACH und HUBER, *Wchschr Brauerei* **1900**, 570, WINDISCH und DERZ, ibid. **1913**, 533). Die primaren Phosphate reagieren neutral gegen Methylorange und sind indifferent gegen die Enzyme; die sekundären Phosphate aber reagieren alkalisch gegen Methylorange und wirken enzymhemmend Die Phosphate des Malzes sind uberwiegend primar, zum Teil sekundar, enthalt das Brauwasser, mit dem das Malz vermaischt wird, Carbonate, so führen diese entsprechend ihrer Menge die primaren Phosphate in sekundare uber, verringern dadurch die Titrationsacidität und von einer gewissen Menge ab auch die aktuelle Acidität und verschlechtern damit die Arbeitsbedingungen. Die aktuelle Acidität der Maische, das p_H, ist maßgebend fur den Verlauf der Sudvorgänge: fur Verzuckerung, Eiweißabbau, Abläuterung, Ausbeute, Glanz und Bruch bei Beendigung des Wurzekochens (beim „Ausschlagen"), für die Farbe der Wurze, sie ist ausschlaggebend fur die Arbeit der Hefe auf dem Bottich und Lagerfaß· fur den Vergarungsgrad, die Entbitterung, Reifung, Saurebildung und damit Schneid und Rezenz, überhaupt fur die Gute des Bieres.

Die Carbonate sind somit als Aciditätsverringerer ausgesprochene Schadlinge im Brauwasser, und das Brauwasser ist das beste, das am wenigsten von ihnen enthalt.

Den Carbonaten gegenüber spielen nun die Erdalkalisulfate eine entgegengesetzte, korrigierende Rolle Die Carbonate fuhren die primaren Alkaliphosphate in die schädlichen sekundaren über. Die sekundaren Phosphate aber zerfallen in der Warme mit den Erdsulfaten in primares Alkalisulfat und unlosliches, sich ausscheidendes tertiares Erdphosphat, die Endwirkung der Erdsulfate, z. B. des Gipses, gipfelt also in der Überführung von sekundärem in primäres Phosphat, also in einer Erhöhung der Acidität Darin besteht der Vorteil, den z. B. der Gips im Brau-

wasser neben den Carbonaten bringt, und damit erklart sich die Rolle, die der Gips von jeher in Carbonatwassern gespielt hat. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen versinnbildlichen:

$$\text{I} \quad 4\,KH_2PO_4 + 3\,CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,K_2HPO_4 + 3\,H_2O + 3\,CO_2$$

$$\text{II} \quad 4\,K_2HPO_4 + 3\,CaSO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,KH_2PO_4 + 3\,K_2SO_4$$

Die schädliche Wirkung der Carbonate hatte man schon längst erkannt, ehe man den chemischen Mechanismus derselben klargestellt hatte. Man hat deswegen auch schon frühzeitig Maßnahmen dagegen ergriffen, um sie aus dem Wasser zu entfernen oder sie auf andere Weise unschädlich zu machen.

Heutzutage „entcarbonisiert" man allgemein durch Zusatz berechneter Mengen von Kalkwasser, die sich ergeben aus dem Carbonatgehalte des Wassers und seinem Gehalt an freier Kohlensaure Bei magnesiareichen und gleichzeitig gipsreichen Wässern genügt die theoretisch berechnete Menge Kalkwasser, da sich bei der Reaktion, zumal in der Wärme (also z. B. in den Vorwärmern und Heißwasserreserve) das losliche Magnesiummonocarbonat mit dem Gips umsetzt zu unlöslichem Calciummonocarbonat und Bittersalz. Bei magnesiareichen, gipsarmen oder gipsfreien Wassern berechnet man noch eine dem Magnesiagehalt des Wassers entsprechende Menge Kalk in Form von Kalkwasser, das sich mit dem Magnesiumcarbonat umsetzt zu Calciumcarbonat und Magnesiahydrat, die beide unlöslich sind und ausfallen.

Man kann das Wasser entcarbonisieren auch durch Entsalzen desselben auf elektroosmotischem Wege, wobei außer den Carbonaten auch alle übrigen Salze des Wassers in jedem beliebigen Grade aus dem Wasser entfernt werden (s. Elektroosmose).

Wo kein gesetzliches Verbot im Wege steht, kann man die Carbonate des Brauwassers auch durch Neutralisieren mit Sauren unschädlich machen. Mineralsäuren sind, zumal bei carbonatreichen Wassern, die die entsprechenden Mengen Mineralsalze liefern würden, weniger empfehlenswert, mehr dagegen organische Säuren, z. B. Milchsaure.

Ein anderes Mittel, der üblen Wirkung der Carbonate zu begegnen, beruht in dem kunstlichen Gipsen des Wassers, soweit dieses nicht schon von Hause aus genugende Mengen dieses Salzes aufweist Das Gipsen des Brauwassers („Burtonisieren", so genannt nach der englischen Bierstadt Burton-on-Trent mit ihren stark gipshaltigen Brauwassern) ist zum Zweck des Ausgleichs der säurevernichtenden Wirkung der Carbonate nicht zu empfehlen; denn erstlich stellt der Gips nur die Halfte der durch die Carbonate vernichteten Acidität wieder her (und das nur bei einem großen Gipsüberschuß), dann aber auch verringert er durch Ausfällung von Phosphorsaure in Form unlöslicher Calciumphosphate den Phosphatgehalt der Würze und damit dessen „Pufferungsvermögen", und schließlich hinterlaßt er seine Schwefelsäure in Würze und Bier in Form von Kaliumsulfat und von Magnesiumsulfat, beides Salze, die, wenn sie in großerer Menge vorhanden sind, von ungunstigem Einfluß auf den Geschmack und Charakter des Bieres sind.

Das beste Brauwasser für alle Bierarten ist ein weiches, salzarmes Wasser, insbesondere aber für helle, mittelprozentige, starker gehopfte Biere

Das Pilsener Bier, ein in der ganzen Welt anerkannter Biertypus, ist hergestellt aus einem ganz weichen, ganz carbonat- und gipsarmen Brauwasser (filtriertes Flußwasser). Andere bohmische und deutsche Brauereien, die ein Bier vom Pilsener Typus herstellen, das hinter dem Original nicht zurücksteht, brauen alle mit ganz weichem, salzarmem Wasser

Die dunklen Biere vom Munchener Typus reagieren viel weniger auf die Beschaffenheit des Brauwassers, wenngleich dieses von Einfluß auch auf das dunkle Bier ist Die Carbonate werden sehr weitgehend durch das dunkle Malz ausgeglichen bzw. durch das bei der Herstellung von dunklem Malz mitverwendete Caramel- und Farbmalz, weil diese Malze erheblich saurer sind als die hellen Malze und die Alkalitat des Brauwassers weitgehend neutralisieren Die direkte Schädigung des Biergeschmackes durch andere Wassersalze, z. B. Gips, tritt bei den Munchener

Bieren nicht so stark hervor, weil diese Biere andere Geschmacks- und Aromastoffe (Zucker, Caramel) in größerer Menge enthalten, die die Geschmacksverschiebungen durch die Wassersalze zum großen Teil verdecken und nicht so schroff in die Erscheinung treten lassen, wie dies beim hellen Bier der Fall ist, das relativ arm an ausgesprochenen Geschmacks- und Aromastoffen ist. Doch sind auch für die Herstellung dunkler Biere vom Münchener Typus die Wassersalze keinesfalls notwendig, und auch für diese Biere ist das weichste, salzärmste Brauwasser das beste.

Das Brauwasser der Münchener Brauereien ist das Münchener Leitungswasser, herrührend aus dem Wassergebiet der dem Tegernsee entfließenden Mangfall. Es enthält (s. die Analyse unten) etwa 28 *g* Gesamtrückstand in 1 *hl*, davon etwa 25 *g* Erdalkalicarbonate, in der Hauptsache Calciumcarbonat, und fast gar keinen Gips. Die Carbonate verursachen zwar aus den eben dargelegten Gründen keine besonderen Schwierigkeiten, sind aber keinesfalls notwendig. Das Fehlen des Gipses ist aber jedenfalls ein Vorteil.

Es ist sicher kein Zufall, daß die beiden Städte, deren Biere Typen im wahren Sinne des Wortes geworden sind und einen Weltruf erlangt haben, ihre typischen Wasser haben: das Pilsener Wasser sehr arm an Carbonaten und Gips, die beide für das Pilsener Bier nicht von Nutzen sind, das Münchener Wasser mit mittlerem Carbonatgehalt, der durch die Eigenart des Malzes unschädlich gemacht wird, und ebenfalls fast gipsfrei.

Als einen Sondertypus hellen Bieres kann man das Dortmunder Bier bezeichnen, das in Dortmund, Westfalen und den Rheinlanden mustergültig geworden ist. Das Dortmunder Bier unterscheidet sich von dem Pilsener Bier durch stärkere Stammwürze, geringere Hopfengabe und höhere Vergärung. Das Dortmunder Brauwasser ist ein hartes, salzreiches Wasser, es enthält vor allem viel Carbonate und viel Gips. Letzterer hebt die schädliche Wirkung der ersteren ziemlich weitgehend auf, gibt aber auch dem Dortmunder Bier indirekt sein Gepräge: wegen des hohen Carbonatgehaltes darf das Dortmunder Bier kein ausgesprochenes mittelstarkes Hopfenbier sein, und wegen des hohen Gipsgehaltes muß es ein starker eingebrautes und höher vergorenes Bier sein. Mittelvergorene, mittelstarke Hopfenbiere von einwandfreier Qualität lassen sich aus Wassern vom Typus des Dortmunder Brauwassers nicht herstellen. Unter diesen Umständen würden mittelmäßige Dutzendbiere resultieren, bar jeder Feinheit und Sonderqualität, wie man sie ja auch sonst nicht selten findet. Im übrigen brauen heute bereits Dortmunder Brauereien nicht nur ihr Bier vom Pilsener Typus, sondern auch das typische Dortmunder Bier mit Leitungswasser, das dem Wassergebiet der Ruhr entstammt, mit einem sehr mäßigen Gehalt an Carbonaten und Sulfaten.

Außer den Carbonaten und dem Gips spielen die anderen Wassersalze nur eine untergeordnete Rolle, weil sie gewöhnlich nur in mäßiger Menge oder auch gar nicht im Wasser enthalten sind. Neben dem Gips kommt als Sulfat noch das Bittersalz und das Glaubersalz im Wasser vor. Das Vorhandensein dieser beiden Salze im Wasser hat man sehr getadelt, aber mit unzulänglicher und zum Teil unlogischer Begründung. Dem Bittersalz hat man eine abführende Wirkung des Bieres zugeschrieben. Als solches dürfte dieses Salz aber kaum mehr im Bier enthalten sein, da es sich mit den Phosphaten ganz ebenso wie der Gips umsetzt unter Bildung von Magnesiumphosphat und Kaliumsulfat. Was soll nun der abführende Bestandteil sein, die Base oder die Säure des Bittersalzes? Gegen die Base spricht die Tatsache, daß das Malz und die daraus hergestellten Würzen und Biere von Hause aus schon erheblich viel mehr Magnesia enthalten, als das magnesiareichste Brauwasser (das Malz enthält in 100 *kg* durchschnittlich 370 *g* *MgO*, wovon die Hälfte beim Maischen in die Würze geht). Und wenn dem Bittersalz als Sulfat die abführende Wirkung zukäme, müßte diese auch der Gips im Brauwasser zur Folge haben. Denn beide Sulfate finden sich im Bier als Kaliumsulfat wieder.

Dem Glaubersalz sagt man nach, daß es das Bier etwas zufärbe und ihm einen etwas harschen, scharfen Geschmack verleihe. Es wird aber in dieser Beziehung nicht viel anders sich verhalten als das Schwestersalz, das schwefelsaure Kalium, das gipsreiche Wasser in großer Menge ins Bier liefern. Aus demselben Grunde, wenn auch die Wirkung eine indirekte wäre, müßte also auch der Gips im Wasser verurteilt werden, was man früher nicht getan hat, neuerdings aber tut.

Kochsalz ist in fast jedem Wasser enthalten, in geringen Mengen ist es ziemlich indifferent, in großen Mengen übt es in seiner Eigenschaft als Chlorid im Bier eine bestimmte Geschmackswirkung aus. Es erhöht bekanntlich die Süßigkeit von Zuckerlösungen, und diese Geschmackswirkung kommt auch, wenn größere Mengen von Kochsalz im Wasser und somit auch im Bier enthalten sind,

beim Bier zum Ausdruck Da, wo diese Geschmacksrichtung gerade beliebt ist, gibt man sogar stellenweise dem Brauwasser Kochsalz zu; eine wirkliche Verfeinerung des Biergeschmacks wird jedoch dadurch nicht erzielt

Die Chloride des Calciums und Magnesiums spielen eine ahnliche Rolle wie die Sulfate dieser Elemente. sie verwandeln beim Kochen sekundare Phosphorsaureverbindungen in primare, erhohen also die Acidität und liefern dabei Erdalkaliphosphate und Kaliumchlorid

Manche Wasser enthalten auch in Spuren Ammoniak, salpetrige Saure und haufiger in etwas großerer, aber immer noch relativ geringer Menge Salpetersaure in Form von Salzen Die beiden erstgenannten Verbindungen kommen fast immer nur in so geringen Spuren im Wasser vor, daß sie unter allen Umstanden belanglos sind Nur deutet ihre Anwesenheit auf eine starkere Verunreinigung des Wassers durch Bakterien und eiweißartige organische Substanz hin; sie sind also gewissermaßen ein Indicator für organische Verunreinigungen im Wasser, die zwar auf das Brauen und den Bierwerdegang ohne Einfluß sind, in bezug auf die Haltbarkeit des Bieres aber doch eine Rolle spielen konnen.

Die Nitrate im Wasser sind zumeist ebenfalls belanglos, in großeren Mengen im Wasser enthalten, spielen sie dieselbe ungunstige Rolle wie die Wassersalze uberhaupt, als Salz und Geschmacksverschlechterer.

Außer zum Brauen findet das Wasser in der Brauerei auch noch eine ausgedehnte Verwendung als Weichwasser, d. h. zum Weichen der Gerste vor der Vermälzung. An das Weichwasser sind nun erheblich andere Anforderungen zu stellen als an das Brauwasser. Der Einfluß der Wassersalze des Weichwassers auf Malz, Würze und Bier ist durchaus noch nicht sichergestellt. Früher beanstandete man ein Weichwasser, das Ammoniak und relativ viel organische Substanz enthielt, weil dieses Wasser die Schimmel- und Bakterienentwicklung im keimenden Grünmalz auf der Tenne begünstige. Heute, wo man mit antiseptischen Mitteln in der Weiche arbeitet (Kalkwasser, Lauge, Chlorkalk, verdünnte Mineralsäure), ist auch bei stark infizierten und an organischen Stoffen reicheren Weichwässern die Entwicklung unwillkommener Organismen, insbesondere von Schimmel, im keimenden Getreide nicht mehr zu befürchten. Uberdies ist die Gerste an sich überreich an Organismen und das Weichwasser, nachdem es kurze Zeit über der Gerste gestanden hat, uberreich an faulnisfähiger organischer Substanz, so daß dagegen die Bakterien des Weichwassers und sein Gehalt an organischer Substanz ohnedies keine Rolle spielen durften. Eisen im Weichwasser, darin zumeist als saures kohlensaures Eisenoxydul enthalten, ist nicht erwunscht, es scheidet sich wahrend des Weichens in Form von Eisenoxydhydrat aus, das sich auf dem Gerstenkorn ablagert und das Malz mißfarbig, glanzlos macht. Im eigenen Betrieb legt man darauf wenig Wert, beim Kaufmalze kann dieser Umstand aber eine Rolle spielen.

Die Behauptung, daß für die Herstellung von Pilsener Malz Weichwasser vom Typus des Pilsener Brauwassers und für die Herstellung von Munchener Malz Weichwasser vom Typus des Münchener Brauwassers notig und zweckmäßig sei, ist durch nichts bewiesen und durch die Erfahrungen in der Praxis widerlegt. Auf das Korninnere haben die Salze des Weichwassers keinen Einfluß; ihre Wirkung kann sich in der Hauptsache nur auf die Spelze erstrecken, die ja erwiesenermaßen unedle Geschmacksstoffe, Spelzengerbstoff und Spelzenharz, enthalt Auf diese sind aber die Wassersalze einflußlos, will man diese Stoffe in der Weiche entfernen, so weicht man mit alkalisch gemachtem Wasser, wie es bereits seit einem Menschenalter bei der Herstellung beider Malztypen zur Verwendung kommt

Analysen einiger typischer Brauwasser

(Die Bestandteile sind als *g* im *hl* angegeben)

	Gesamtruckstand	Gluhrückstand	Kalk	Magnesia	Gesamtharte	Bleibende Harte	Gebund Kohlensaure	Schwefelsaure	Chlor
Munchener Leitungswasser	28,4	24,6	10,6	3,0	14,8	0,6	11,2	0,75	0,2
Pilsener Leitungswasser	6,9	6,0	1,3	0,5	2,0	0,0	1,65	0,8	0,5
Dortmunder Brauwasser	111,0	92,0	36,7	3,8	41,3	24,5	13,2	24,1	10,7
Dortmunder Leitungswasser	15,5	–	3,8	1,2	5,5	2,5	1,9	1,75	1,3

2. Die Gerste.

Unter den Braumaterialien nimmt die Gerste die erste Stelle ein. In Deutschland darf auf Grund des Brausteuergesetzes das Lagerbier nur aus Gerstenmalz unter Ausschluß aller Rohfrucht und aller anderen gekeimten Getreidearten hergestellt werden. Man kann behaupten, daß die Gerste für die Bereitung unserer landlaufigen Biere unerläßlich ist und durch keine andere Getreideart ersetzt werden kann.

An die Gerste als Brauware werden besondere Anforderungen gestellt; sie muß von feiner Qualität und von hoher Extraktergiebigkeit sein, d. h. einen möglichst hohen Gehalt an für die Würze und Bierbereitung nutzbar zu machenden Extraktstoffen besitzen. Gute Braugerste wird dem Produzenten relativ recht hoch bezahlt, etwa 20—30% höher als Futter-, Graupen- oder Mahlgerste. Deswegen hat die Brauindustrie ein Recht, von der Landwirtschaft zu fordern, alles daran zu setzen, um der Brauerei eine edle, vollwertige Gerste zur Verfügung zu stellen. Das ist geschehen, und die Forderungen der Brauindustrie sind von der deutschen Landwirtschaft in weitgehendem Maße erfüllt worden.

Zum Brauen dient in Deutschland einstweilen ausschließlich die zweizeilige Sommergerste. Die Verarbeitung der früher reifen und fruher vermälzbaren Wintergersten scheiterte bislang an dem größeren Spelzenreichtum und dem geringeren Extraktgehalt der Wintergersten. Fur die Qualität der Gerste ausschlaggebend, mehr als Art, Varietat und Sorte, sind die Verhältnisse, unter denen sie gezogen wurde: Klima, Boden, Düngung, Kultur- und Ernteweise.

Von großem Einfluß auf die Beschaffenheit der Gerste ist die Witterung Ausgesprochene Nasse vertragt die Gerste in keinem Entwicklungsstadium; eine gleichmaßige Verteilung der Niederschlage uber die ganze Vegetationsperiode ist von hoher Wichtigkeit Auch lang anhaltende Trockenperioden sind nachteilig, u zw umsomehr, je früher sie eintreten Tritt wahrend der Ausbildung der Korner große und anhaltende Trockenheit ein, so wird die Gerste notreif, sie wird stickstoffreich und ist dann eine schlechte Brauware Tritt Nässe kurz vor der Ernte ein, so lagert die Gerste leicht, und die Korner werden flach und dunkelfarbig Trockene Sommer geben hellfarbige und harte, feuchte Sommer dunkle und weiche Gersten. Die Witterung vor der Ernte ist fur die Qualitat besonders wichtig Fehlt es wahrend der Reife des Korns an Wasser, so reift das Korn schlecht aus; die Gerste ist trotz schoner Farbe und trockener Beschaffenheit eine schlechte Brauware Die Gersten keimen schlecht und werden erst nach langerem Lagern besser in der Keimfahigkeit Solche Gersten schwitzen leicht auf dem Lager infolge Ausscheidung von Wasser bei den sich noch abspielenden Nachreife- oder Kondensationsvorgangen, die sich unter Wasserabscheidung vollziehen

In bezug auf das Stadium der Reife unterscheidet man zwischen Milch- oder Grunreife (die Korner sind noch weich oder milchig), zwischen Gelbreife, Vollreife und Totreife Mit fortschreitender Reife nimmt die Gute der Gerste zu, man laßt es aber bis zur vollstandigen Reife nicht kommen und maht die Gerste schon in der vollen Gelbreife, weil sonst der Verlust durch Kornerausfall zu groß ist Fur die Qualitat ware es besser, wenn der Schnitt spater erfolgte Die gemahte Gerste wird, wenn sie trocken ist, am besten gleich eingefahren Ist dies nicht moglich, so wird sie moglichst bald aufgebunden und in Puppen oder Garben aufgestellt, die zum Schutz gegen die Witterung mit einer Sturzgarbe bedeckt werden Wird die auf dem Boden liegende Gerste beregnet, so wird sie leicht mißfarbig und bekommt bei anhaltender Feuchtigkeit „Auswuchs“, d h sie keimt aus Die ausgekeimten Korner entwerten die Gerste in hohem Maße Sie bekommen in der Weiche bei der Vermalzung leicht „Uberweiche“, d h sie nehmen zu viel Wasser auf, keimen auf der Tenne nicht weiter, werden weich und schimmeln leicht Beim Einfahren muß die Gerste vollkommen trocken sein, feucht in Scheunen eingefahrene Gersten werden mißfarbig, Stroh und Korner schimmeln, letztere nehmen einen dumpfigen Geruch an, und ihre Keimkraft kann ganz oder teilweise vernichtet werden Man empfiehlt daher fur Gegenden mit haufig schlechtem Erntewetter eigene Trockenapparate

Nach der Ernte soll die Gerste erst langere Zeit im Stroh lagern, ehe sie gedroschen wird, feucht eingebrachte Gerste soll jedoch so bald als moglich ausgedroschen werden Das Ausdreschen muß vorsichtig geschehen, am besten ist der Handdrusch, weil hierbei die Korner am wenigsten verletzt werden Wird mit der Maschine gedroschen, so durfen Trommel und Mantel der Dreschmaschine und der Entgranner nicht zu eng gestellt werden, weil sonst zu viel Korner zerschlagen, teilweise geschalt, zu viel Spitzen abgeschlagen und sogar die Keimlinge verletzt werden, was umso eher der Fall sein wird, je trockener, feinspelziger und sproder die Gerste ist Ein absichtliches Kurzdreschen („Koppen“), um der Gerste ein vollkorniges Aussehen zu geben und ihr Hektolitergewicht zu erhohen, ist ganz zu verwerfen Da der Ausputz an Bruch und Hinterkorn (kleinem Korn) fur Brauzwecke wertlos ist und das Aussehen der Gerste beeintrachtigt, ist sorgfaltiges Reinigen und Sortieren durch Windfege und Trieur dringend geboten Der Ausputz laßt sich vorzuglich als Futter verwerten

Auf dem Speicher muß die Gerste zunachst in dunnen Schichten aufgeschuttet und je nach ihrem Zustand mehr oder weniger oft umgelagert werden Dabei wird sie getrocknet und geluftet. Feuchte Gerste aus nassen Jahrgangen, die manchmal einen Wassergehalt von 20% und noch daruber

hat, ist nicht lagerfest, am besten wird sie vor dem Einlagern auf 12% Wasser heruntergetrocknet; anderfalls muß sie auf dem Boden sehr oft umgestochen werden. „Unterreife“ Gerste, d. h. Gerste, die infolge vor der Reife einsetzender anhaltender Dürre nicht ausreifen konnte, reift auf dem Boden nach; sie schwitzt dabei stark, erhöht ihren Wassergehalt und begünstigt das Verderben. Deswegen muß auch die trocken und sehr trocken eingebrachte „unterreife“ Gerste fleißig auf dem Boden bearbeitet werden. Andernfalls wird die Gerste muffig und büßt ihre Keimfähigkeit ein.

Chemische Zusammensetzung des Gerstenkorns.

1. Die stickstofffreien organischen Verbindungen. Unter diesen nehmen die Kohlehydrate den ersten Platz ein. Das Stärkemehl, das für den Brauer wichtigste Kohlehydrat, stellt die Hauptmenge der extraktliefernden Substanzen der Gerste und des Malzes dar. Die Gerste enthält 60—70% Stärke. Zucker enthält die Gerste in Form von Rohrzucker, 0,5—2,0%, er ist in der Nähe des Keimlings aufgespeichert und dient als erste Kohlehydratnahrung für den ins Leben tretenden Keimling. Invertzucker kommt selten und nie in trockener, ausgereifter Gerste vor. Cellulose enthält die Gerste in der verschiedensten Form, als verholzte Cellulose, die die Hauptmenge der Spelze ausmacht, und als sog. parenchymatische Cellulose des Endosperms, die die Zellwandungen der stärkezuführenden Zellen bildet. Diese Cellulose wird beim Keimen durch das Enzym Zytase gelöst oder doch weitgehend verändert. Ihr Verschwinden bewirkt beim Mälzen die sog. „Auflösung“. Außerdem enthält das Stärkekorn einen celluloseartigen Körper, Amylohemicellulose, die bei der Verzuckerung der Stärke zu Maltose hydrolysiert wird.

Zu den stickstofffreien Bestandteilen der Gerste gehört auch das Fett; die Gerste enthält davon 2—3%. Es ist fast ganz in der Aleuronschicht und in den Zellen des Schildchens abgelagert. Es besteht aus freien Fettsäuren, Neutralfett, Lecithin und Cholesterin. Beim Mälzen wird es zum Teil oxydiert.

Ferner enthält die Gerste noch α- und β-Amylan, auch Gummi; erstere liefern bei der Hydrolyse mit Säure Dextrose, letzteres dagegen Galaktose und Xylose. Xylan ist in der Gerstenspelze enthalten, Lävosin wird von der Diastase nicht verändert und ist nicht gärfähig.

2. Die stickstoffhaltigen Bestandteile. Zu diesen gehören die Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte. Man faßt gewöhnlich alle stickstoffhaltigen Körper der Gerste unter dem Namen „Eiweißstoffe“ zusammen und drückt diese zahlenmäßig aus durch Multiplikation des nach der KJELDAHLschen Methode bestimmten Stickstoffs mit 6,25. Der „Eiweißgehalt“ der Gerste schwankt im allgemeinen zwischen 8 und 14%. Den größten Teil der „Eiweißstoffe“ der Gerste machen die eigentlichen, hochmolekularen, unlöslichen Eiweißstoffe aus, die in der Hauptsache zu der Gruppe der sog. Globuline gehören, genauer studiert ist darunter das Edestin und das Leukosin. Auch die sog. Kleberproteine gehören hierher. Unter diesen ist Hordein charakterisiert durch seine Löslichkeit in Alkohol. Auch ein Pflanzencasein enthält die Gerste.

Zu den in der Gerste vorkommenden abgebauten Eiweißstoffen gehören die Albumosen, die sich durch ein starkes Schaumbildungsvermögen auszeichnen, nicht koagulierbar und ein wichtiger Bestandteil des Bieres sind, ferner die sog. „Peptone“, die aber mit den Peptonen aus tierischem Eiweiß nicht identisch sind und auch die Biuretreaktion nicht geben. Ferner enthält die Gerste noch weiter abgebaute Eiweißstoffe, Amide und Aminosäuren: Asparagin, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure u. a.

Von den in der Gerste vorkommenden Enzymen sind in erster Linie zu nennen Amylase, die mit der Malzamylase nicht identisch ist und nur das Vermögen besitzt, gelöste Stärke anzugreifen, nicht aber Rohstärke zu lösen. Glucase, die Maltose in Dextrose spaltet; Invertase, die Rohrzucker invertiert, ist in trockener, ausgereifter Gerste nicht, wohl aber in feuchter, unreifer Gerste enthalten. Proteasen kommen nicht regelmäßig in der Gerste vor, aber häufig. Beim Mälzen werden sie

in größerer Menge gebildet; sie bewirken den Eiweißabbau. Phytase, das Enzym, das beim Mälzen und Maischen die Spaltung des Phytins, eines Inosit-Phosphorsäure Esters, zu Inosit und Mineralphosphat bewirkt.

3. Die Mineralstoffe der Gerste Sie wechseln in ihrer Menge mit dem Boden, der Düngung, dem Klima, der Witterung, die Hauptmenge derselben machen Kali und Phosphorsäure aus; daneben finden sich noch Magnesia, Kalk, Schwefelsäure, Spuren Chlor und als Hauptbestandteil der Spelze die Kieselsaure

Eigenschaften und Wertschätzung der Braugerste.

Früher war für die Beurteilung der Werteigenschaften der Gerste ausschließlich die „Handbonitierung" nach rein äußerlichen Merkmalen maßgebend. Zu dieser hat sich in neuerer Zeit noch die Beurteilung der Gerste auf Grund der mechanischen und chemischen Analyse hinzugesellt. Für die „Handbonitierung" kommt die Beurteilung folgender Eigenschaften der Gerste in Betracht:

1. Die Farbe der Gerste Eine fehlerfreie, zur rechten Zeit geschnittene, trocken geerntete und auf dem Lager nicht verdorbene Gerste hat eine reine, weißlich-gelbe oder gelbe Farbe Am beliebtesten sind Gersten von rein hellgelber Farbe Ganz weiße Gersten sind weniger beliebt; sie sind oft hart und glasig Unvollkommen ausgereifte Korner weisen eine grunliche Farbe auf Diese Korner haben oft eine schwache Keimenergie Dunkelgelbe, schmutzig-graugelbe oder braunliche Gersten sind zumeist kurz vor der Ernte oder noch mehr nach dem Schneiden stark beregnet oder betaut worden oder hatten auf dem Felde „gelagert" Sie sind meist sehr mehlig und haben oft, zumal bei nicht genugender Lagerung und geeigneter Behandlung auf dem Boden, eine schlechte Keimfahigkeit Sie mussen stets auf Auswuchs untersucht und auf Keimfahigkeit gepruft werden. „Braunspitzige" Gerste hat ebenfalls wahrend der Reife und Ernte viel Regen bekommen und laßt oft im Geruch und in der Keimfahigkeit zu wunschen ubrig Die Braunspitzigkeit wird hervorgerufen durch den Pilz Cladosporium herbarum und diesem verwandte Pilze. Auch Faulnis der Embryozellen nasser, schlecht aufbewahrter Gerste kann die Ursache der Braunspitzigkeit sein Solche Korner werden in der Weiche leicht uberweicht, keimen nicht, faulen und schimmeln auf der Tenne und verderben das Malz

Gesunde, reinfarbige Gerste besitzt zumeist einen eigenartigen „Glanz", gleich einer feinen Glasur Dieser Glanz findet sich nur bei gut geernteten Gersten mit dunner Spelze und gutem Inhalt; er deutet auf eine „feine" Beschaffenheit der Gerste hin Graue, blauliche, glanzlose Gersten sind niemals mild, sondern glasig, sie malzen sich meist nicht so gut wie reingelbe, milde Gersten. Die graublauen Gersten mit eigentumlich „bleierner" Farbung sind auch gewohnlich stickstoffreicher Man soll die Farbe der Gerste bei der Beurteilung wohl berucksichtigen, aber nicht zu einem ausschlaggebenden Bewertungsfaktor machen Besonders soll man sich nicht von der weißen Farbe bestechen lassen Weiße Gersten keimen oft schlechter und geben ein schlechteres Malz als Gersten, die in der Farbe weniger fein sind

2 Der Geruch der Gerste Gut geerntete und gut gelagerte Gerste riecht rein strohartig Stark beregnete und im feuchten Zustand schlecht gelagerte Gerste nimmt leicht einen schlechten, dumpfigen, muffigen Geruch an Muffige Gersten keimen oft schlecht und sind fast immer unfein in der Farbe Sie werden vom Brauer meistens beanstandet Auf der Tenne neigt das Grunmalz aus solcher Gerste zur Schimmelbildung, besonders schimmeln die nicht keimenden Korner In der Weiche laßt sich schlecht riechende Gerste durch Behandeln mit Kalkwasser wesentlich verbessern

3 Die Beschaffenheit der Spelzen Gute Braugerste soll eine dunne Spelze besitzen Die Dunnspelzigkeit beweist, daß die Gerste unter gunstigen Bedingungen gewachsen ist, und verburgt geringen Eiweiß- und hohen Extraktgehalt Flache, leichte Gersten haben stets einen relativ hohen Spelzengehalt Auf schwerem und an Stickstoff reichem Boden und unter feuchtem Klima gewachsene Gersten sind meistens dickspelzig Auf den Geschmack des Bieres ist der Spelzengehalt der Gerste von keinem wesentlichen Einfluß Die Spelzen sollen unverletzt sein Feinspelzige und trocken geerntete, also sprodere Gersten erleiden beim unvorsichtigen Dreschen leicht Verletzungen, die sich nicht nur auf die Spelzen, sondern auch auf das darunter liegende Endosperm erstrecken Ist der Keimling verletzt, so keimt die Gerste nicht, reichen die Verletzungen bis in die Mehlkorper, so schimmeln diese Korner auf der Tenne, was noch besonders dadurch begunstigt wird, daß sie in der Weiche schneller und mehr Wasser aufnehmen als unverletzte Korner Solche Gersten wachsen auf der Tenne „hitzig" und fuhren bei großem Malzungsschwand zu mangelhaftem Malz

4 Form und Große der Gerstenkorner Die Gerste soll moglichst großkornig und moglichst gleichmaßig im Korn sein Großkornige eiweißarme Gersten sind stets spelzenarm und extraktreich Durch Abschlagen der Spitzen („Koppen") beim Dreschen kann der Gerste kunstlich ein vollkorniges Aussehen verliehen werden, doch fuhrt dies meistens zu einer Beschadigung der Korner und ist infolgedessen unzulassig

5 Der „Griff" der Gerste Wenn man in einen Gerstenhaufen greift, so wird, je nach der Beschaffenheit der Gerste, ein verschiedenes Gefuhl erzeugt Bei geubter Hand bildet man sich dabei ein Urteil uber die Beschaffenheit der Spelze, Gewicht, Korngroße und Feuchtigkeitsgehalt der Gerste

6 Die Reinheit der Gerste Die Gerste soll frei sein von Verunreinigungen, Unkrautsamen und halben Kornern Die Verunreinigungen erhohen den Preis der Malzgerste, die halben Korner neigen zur Schimmelbildung

7. Das Tausendkorngewicht der Gerste Das absolute Gewicht der Gerste hangt ab von der Große und Dichte des Kornes Letztere schwankt mit der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit des Kornes zwischen 1,2–1,4 Glasige Gerste hat unter sonst gleichen Verhaltnissen eine großere Dichte als mehlige, dunnspelzige und trockene eine großere als grobspelzige und feuchte Gerste Das absolute Gewicht bestimmt man als Tausendkorngewicht und rechnet dieses auf Trockensubstanz um Das Tausendkorngewicht unserer Braugersten betragt im Durchschnitt uber 40 *g* Es spielt fur die Beurteilung der Gerste als Brauware und die Preisbemessung, besonders im HAASEschen Gerstenbonitierungssystem, eine große Rolle Das Tausendkorngewicht steht bei Gersten mit niedrigem und mittlerem Eiweißgehalt in direkter Beziehung zur Sortierung und zum Extraktgehalt der Gerste. Je hoher das Tausendkorngewicht der Gerste ist, umso hoher ist ihr Gehalt an erster und zweiter Sorte, sog „guter Gerste“, umso hoher ist ihr Extraktgehalt, umso extraktreicher ist somit das daraus hergestellte Malz Nachstehend ein Beispiel aus der Praxis

Tausendkorngewicht Trockensubstanz	Wassergehalt %	Sortierung I %	II %	III %	IV (Ausputz) %	Extrakt in der Trockensubstanz %
31,4	15,0	1,1	4,1	76,3	18,5	75,4
43,2	16,5	35,4	52,2	10,6	1,8	78,1
49,0	16,8	61,8	27,7	8,3	2,2	79,2

8. Die Beschaffenheit des Mehlkorpers Der Mehlkorper der Gerste kann mehlig, halbglasig oder ganzglasig sein Ganz mehlige Gerste ist selten, ist sie sonst von tadelloser Güte, so stellt sie die beste Brauware dar Oft jedoch verdankt die Gerste ihre Mehligkeit (Milde) der feuchten Witterung wahrend der Reife und Ernte. Ausgewachsene Gerste ist stets mehlig Mehlige Gersten sind daher auf Auswuchs und Geruch besonders zu prufen. In den meisten Gersten finden sich in höherem oder niederem Prozentsatz harte, glasige oder halbglasige Korner Es gibt Gersten, die kein einziges mehliges Korn enthalten und doch ausgezeichnete Brauware sind; andererseits kann aber auch die Glasigkeit ein Anzeichen sein fur schlechte Beschaffenheit der Gerste Die Glasigkeit kann verschiedene Ursachen haben, nach denen man zwischen gutartiger und schadlicher Glasigkeit unterscheidet Die gutartig glasige Gerste, die bei sehr trockener Witterung wahrend der Reife und Ernte entsteht, laßt sich auf der Tenne leicht zu gut gelostem Malz verarbeiten, die schadliche Glasigkeit dagegen fuhrt zu mangelhaft gelostem Malz, das sich im Sudhaus schlecht verarbeitet und geringe Ausbeute liefert Derartige Gersten haben zumeist einen hohen Stickstoffgehalt, sie besitzen kleine und dichtgelagerte Zellen mit sehr widerstandsfahigen Zellwanden, sie lassen auf ungunstige Wachstums- und Ernahrungsbedingungen schließen Schneidet man die Gerste in Schneideapparaten (Farinatom von GROBECKER) durch, so ist die Schnittflache bei gutartiger Glasigkeit gelblich, bei schadlicher Glasigkeit dunkelgrau-blaulich Besser ist es, die Gerste der Lange nach zu durchschneiden (Gerstenkornprufer von KICKELHAYN, *Ztschr ges Brauw* **1900**, 615) Die physiologisch reife mehlige Gerste ist die beste Braugerste, doch ist die kunstlich mehlig werdende Gerste auch immer noch eine gute Brauware

9 Die Keimfahigkeit und Keimenergie der Gerste Die chemischen Vorgange, die sich im Gerstenkorn auf der Tenne abspielen und zur sog „Auflosung“ fuhren, die das Malz charakterisiert, werden eingeleitet und fortgefuhrt durch die Keimung Bei der Keimung entwickeln sich die Enzyme, die alle die Umwandlungen durchfuhren, die bei der Uberfuhrung von Gerste in Malz zu beobachten sind Ohne Keimung keine Auflosung, keine Umwandlung von Gerste in Malz Die Keimfahigkeit ist daher von großer Bedeutung, und mit Recht wird daher eine ausreichende Keimfahigkeit zur Bedingung gemacht

Unter Keimfahigkeit versteht man den Prozentsatz an uberhaupt keimungsfahigen Kornern, unter Keimungsenergie den Prozentsatz der in den ersten drei Keimungstagen gekeimten Korner Eine in jeder Beziehung gute Braugerste keimt bis zu 100% Gewohnlich verlangt man von einer Braugerste eine Keimfahigkeit von mindestens 95% Doch lassen sich auch Gersten mit geringer Keimfahigkeit noch mit Erfolg zu Malz verarbeiten, besonders wenn daraus Biere hergestellt werden sollen, die ein Malz mit etwas knapper Auflosung verlangen, z B bohmische Biere oder norddeutsche Lagerbiere Malze fur Munchener und Dortmunder Biere verlangen jedoch Gersten mit tadelloser Keimfahigkeit Die Gerste kann ihre Keimfahigkeit verloren haben durch ungunstige Witterungseinflusse wahrend der Reife und Ernte, besonders wenn sie auf dem Schnitt andauernd beregnet wird Wird die Gerste feucht eingefahren und im Stroh schlecht gelagert, so kann sie an ihrer Keimfahigkeit weitgehend Schaden leiden Bekommt die Gerste auf dem Feld „Auswuchs“, so bußt sie an Keimfahigkeit ein, da die ausgewachsenen Korner zumeist auf der Tenne nicht keimen konnen Gersten mit Auswuchs und vielen nicht keimenden Kornern weichen ungleich, sie nehmen schneller und mehr Wasser auf als die normalen Korner und bekommen infolgedessen „Uberweiche“ Diejenigen Korner, die ihr Wachstum nicht ganz eingestellt haben, treiben auf der Tenne sehr geil den Blattkeim vor, der aus dem Korn herauswachst und die sog „Husaren“ bildet Schlecht keimende, mit Auswuchs behaftete Gerste ist nach den Prinzipien der Luftwasserweiche zu weichen unter Verwendung von Kalk oder Saure im Weichwasser als Desinfektionsmittel und ist vor allem nur schwach zu weichen. Es gibt aber auch Gersten, die von Hause aus eine gute Keimfahigkeit besaßen, diese aber durch ungeeignete Behandlung auf dem Boden zum Teil wieder verloren haben Frisch geerntete Gerste keimt zuerst nicht gut, nur in Ausnahmejahrgangen hat die Gerste gleich nach der Ernte ihre volle Keimkraft, sie bedarf zu einer guten Keimfahigkeit erst noch der „Nachreife“ durch

Lagerung, die man durch geeignete Behandlung der Gerste auf dem Boden (Umschaufeln, Lüften) wirksam zu unterstützen hat. Schneller vollzieht sich die „Nachreife“ der Gerste durch künstliches Trocknen derselben entweder im Halm oder im Korn, entweder auf der Darre oder in besonderen Trockenapparaten, bei niederer Temperatur und starkem Luftzug. Nach dem Trocknen muß die Gerste oft noch kurze Zeit gelagert werden, ehe sie vermalzt wird. Getrocknete Gerste erhält sich sehr lange ohne weitere Bearbeitung bei Luftabschluß und Trockenheit ihre ursprüngliche Keimfähigkeit.

Die Verbesserung der Keimfähigkeit der Gerste durch Trocknen beruht nach Untersuchungen von W. WINDISCH, (*Wchschr. Brauerei* **1905**, 89) nicht auf Veränderungen, die sich im eigentlichen Gerstenkorn, dem Endosperm, abspielen, sondern in solchen, die in den Keimanlagen vor sich gehen. Löst man von schlecht keimender Gerste die Keimanlage los, trocknet diese und vereinigt sie dann wieder mit dem ungetrockneten Endosperm, so keimt sie, während ein nicht getrockneter Keimling auch auf dem getrockneten Endosperm nicht keimt. Es ist die Annahme berechtigt, daß beim Trocknen die Zellwände des Keimlings, die noch nicht vollständig kondensiert und für Nährstoffe permeabel sind, sich noch weiter kondensieren und infolgedessen für die Nährstoffe aus dem Endosperm erst durchlässig werden und so die Ernährung und das Wachstum des Keimlings gewährleisten.

Anhaltende Feuchtigkeit vernichtet oft das Leben des Keimlings überhaupt. Solche Keimlinge haben dann keine wachsgelbe, sondern eine schmutziggraue Farbe. Die mangelhafte Keimfähigkeit oder das Unvermögen mancher Körner, zu keimen, kann aber auch verursacht sein durch den auf feuchter Gerste entwickelten Pilzschleim, der die Poren verstopft und die Luft abhält, das Korn also erstickt. Behandeln der Gerste mit Alkohol und Äther, die den Pilzschleim austrocknen, und nachheriges Reiben der Körner macht die Körner dann keimfähig. Kalkwasser löst den Pilzschleim auf, und die wesentliche Verbesserung feuchter schlecht keimender Gerste durch ihre Behandlung in der Weiche mit Kalkwasser fände damit zum Teil ihre Erklärung. Auch kräftiges Putzen der Gerste verbessert oft ihre Keimkraft. Das kann begründet sein in der mechanischen Entfernung des luftabsperrenden Pilzschleims, nach MORITZ auch in der Entfernung des auf der Gerstenspelze sitzenden Wachses, das ebenfalls die Poren verstopft und die Wasseraufnahme hindert.

Eigentlich noch wichtiger als ein hoher Prozentsatz keimender Körner, also die Keimfähigkeit, ist die Keimenergie, die die Gleichmäßigkeit der Keimung bedingt. Bei einer guten Gerste müssen die überhaupt keimfähigen Körner innerhalb der ersten drei Tage zum Auskeimen gekommen sein; den Prozentsatz innerhalb dieser Zeit ausgekeimter Körner nennt man Keimenergie. Eine gute Keimenergie deckt sich also immer mit einer guten Keimfähigkeit und gewährleistet ein in bezug auf gleichmäßige Auflösung und Beschaffenheit einwandfreies Malz. Gersten mit 100% Keimfähigkeit können in bezug auf die Keimenergie, d. h. die Gleichmäßigkeit der Keimung, erheblich zu wünschen übrig lassen. Eine Gerste mit 10–15% nicht keimfähiger Körner („Ausbleibern“) ist unter Umständen erheblich besser als eine Gerste mit 100% keimfähiger Körner, in denen aber 30% erst nach dem dritten Tag mit dem Keimen einsetzten.

Über Sommer gelagerte Gerste verliert meistens etwas in der Keimfähigkeit und verschlechtert auch ihre Keimenergie. Sie soll keineswegs mit frischer vermischt werden. Mehlige Gersten mit viel Lufträumen verlieren anscheinend die Keimfähigkeit früher, Art und Beschaffenheit der Eiweißstoffe und die Dicke der Oberschichten sollen hierbei eine Rolle spielen (J. F. HOFFMANN, Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 1904).

Gerste von verschiedenem Reifegrad besitzt nicht gleiche Keimungsenergie, u. zw. nimmt diese mit der Reife zu (E. KRAUS, *Ztschr. ges. Brauw.* **1892**, 50; TH. REMY, *Wchschr. Brauerei* **1897**, 193, BROWN und MORRIS, *Journ. chem. Soc. London* **1890**, 459). Auch unter verschiedenen Verhältnissen gewachsene Gerste keimt ungleich. Ungleich gereifte Gersten und Gersten verschiedener Herkunft sollen nicht miteinander vermischt werden.

Die Keimfähigkeit wird durch die Keimprobe festgestellt. Man entnimmt entweder auf der Tenne dem keimenden Gerstenhaufen eine größere Anzahl Körner, zählt sie aus und bestimmt darin die nicht gekeimten Körner in Prozenten, oder man bedient sich im Laboratorium eines Keimapparates, deren es mehrere gibt.

Die Beurteilung der Gerste nach äußeren Merkmalen war früher allgemein üblich. Hierin ist nun seit etwa einem Jahrzehnt eine durchgreifende Veränderung eingetreten. War man früher der durch praktische Erfahrungen gewonnenen Ansicht, daß äußere Merkmale in Gemeinschaft mit Mehlkörperbeschaffenheit ein gutes Urteil über Qualität, innere Beschaffenheit und gute Verarbeitungsfähigkeit zulassen, so hatten andererseits mannigfache Veränderungen im Braugerstenbau diese Meinung wankend gemacht. Man baut weniger wetterempfindliche, dabei geeignetere, feinspelzigere Gersten an, bei ihrer geschickteren Behandlung während und nach der Ernte, bei der gesteigerten Verwendung ausländischer Gersten, kurz, wo sonst Farbe, Hülsen- und Mehlkörperbeschaffenheit einen sicheren Schluß versprachen, versagten diese Merkmale jetzt vielfach. Dann war es auch nicht abzustreiten, daß bei der ursprünglichen Bonitierungsart insbesondere Farbe, Milde, Kornform u. s. w. eine zu große Bedeutung erhielten, die mehr einem Liebhaberwert der Gerste Rechnung trugen als dem tatsächlichen Gebrauchswert.

Der Hauptgrund für den großen Wandel in den Anschauungen war in der Hauptsache in den Gesichtspunkten rein wirtschaftlicher Natur zu suchen. Die Gerstenpreise stiegen erheblich, und die Malzsteuer stieg ums 5fache. Diesen Verlusten konnte nur begegnet werden durch den Anbau und die Verarbeitung extraktreicher Gersten, die zu extraktreichen Malzen führten. Der Regulator für die Extraktausbeute ist der Eiweißgehalt der Gerste. Die Stärke ist der Hauptextraktlieferant in der Gerste und im Malz, sie wird fast quantitativ als Extrakt beim Maischen gewonnen, das Eiweiß dagegen nur zu etwa $^1/_3$, während $^2/_3$ mit den Trebern unausgenutzt die Brauerei verlassen. Stärke und Eiweiß sind die komplementären Bestandteile des Gerstenkorns: eiweißreiche Gersten sind stärkearme Gersten und liefern daher extraktarme Malze, eiweißarme Gersten sind stärkereich und liefern extraktreiche Malze.

Man darf mit der Herabsetzung des Stickstoffgehaltes der Gerste zugunsten des Stärkegehaltes nicht zu weit gehen, weil sonst die Qualität des Malzes und des Bieres darunter notleidet. Weit wichtiger als die Qualität der Stickstoffsubstanzen der Gerste, seither unter dem Namen „Eiweiß“ zusammengefaßt, ist die Qualität der Stickstoffkörper. Diejenige Gerste ist die beste Malz- und Braugerste, die den Stickstoff in der größten Menge in der Form von hochmolekularem, schwefelhaltigem Eiweiß enthält; das ist die gut ausgereifte Gerste, die immer eine gute Braugerste ist.

Der Einkauf der Braugerste geschieht auf Grund subjektiver Prüfung äußerer Merkmale oder auf Grund mechanischer und chemischer Untersuchung bzw. unter Berücksichtigung beider Methoden. Beim direkten Ankauf auf den Gütern oder Märkten kommt meist allein die subjektive Beurteilung und Prüfung in Betracht, da es sich hier um rasche Geschäftsabschlüsse handelt und diese nur nach fachmännischer Beurteilung der Ware gemacht werden können. Bei Angeboten durch den Landwirt oder Händler wird heutzutage zumeist, wenigstens in den mittleren und größeren Brauereien, nach mechanischer und chemischer Prüfung gekauft. Beim Kauf verlangt der Käufer Garantien für die Werteigenschaften der Gerste, die in bestimmten Lieferungsverträgen (s. DELBRÜCK, Brauerei-Lexikon, II. Aufl., Bd. I, S. 408, Gerstenlieferungsvertrag) niedergelegt sind, in denen auch die Normen für den Fall der Abweichung festgesetzt sind.

3. *Der Hopfen.*

Der Hopfen gehört zu der Familie der Nesselgewächse (Urticeen). Für die Brauerei kommt von den verschiedenen Arten nur der sog. europäische Hopfen (Humulus Lupulus L.) in Betracht, der in Europa, Mittelasien und Amerika wild wächst und für die Zwecke der Brauerei kultiviert wird. Er gedeiht am besten bei zusagendem Klima in feuchtem, kalkhaltigem Boden oder im Lehmboden mit Mergel als Untergrund. Die Hopfenpflanze ist eine Staude; die unterirdischen Teile, der Wurzelstock (Rhizom) und die Wurzeln sind ausdauernd; die jährlich sich aus dem Wurzelstock entwickelnden oberirdischen Triebe (die Reben) sterben im Herbst ab. Aus dem Wurzelstock entwickeln sich bis zu 40 Reben, die aber mit den überzähligen Knospenanlagen bis auf 2—5 abgeschnitten werden. Diese abgeschnittenen Stücke nennt man „Fechser“; sie können als Setzlinge zur Vermehrung der Pflanzen verwendet werden. Die Hopfenwurzeln senken sich bis zu 2 *m* tief in die Erde; deswegen und weil der Wurzelstock sich weit verzweigt, bedarf der Hopfengarten einer tiefeingreifenden Bearbeitung. Die Hopfenreben werden 5—8 *m* lang und bedürfen, um sich regelmäßig zu entfalten, der Stützen, an denen sie sich emporwinden. Man besetzt daher die Hopfengärten mit 5—8 *m* hohen Stangen, oder man errichtet Drahtanlagen, die aus einem weiten Gitter von zwischen hohen Pfählen gespannten Drähten bestehen.

Abb. 118. Hopfen.
a Fruchtstand. *b* Deckblatt des Hopfens (nat. Größe), *c* ein mit Drüsen bedecktes Früchtchen.

Die Blüten des Hopfens sind eingeschlechtig, die Pflanzen 2häusig, d. h. die männlichen und weiblichen Blüten sind auf verschiedene Individuen verteilt. Der Hopfen im Sinne des Brauers besteht aus den reifen Fruchtständen der weiblichen Blüte der Hopfenpflanze, sie bildet den Hopfenzapfen, botanisch unzutreffend auch Hopfendolde genannt, die zur Bierbereitung Verwendung findet. Die Achse des Hopfens bildet die völlig behaarte Spindel, die knieförmig oder wellenförmig hin- und hergebogen ist und eine Reihe von Gliedern bildet. An der Spindel sitzen die Blüten, die von besonderen Blattgebilden umfaßt werden. Diese Vor- und Deckblätter, die zum Schutz des Blütenstandes dienen, entwickeln sich erst nach vollendeter Blüte zu ihrer vollen Größe, sie bedingen das schuppenförmige Aussehen des Fruchtstandes, ähnlich einem Tannenzapfen. Befruchtete und samentragende Zapfen sind minderwertig, in den Hopfengärten werden daher nur weibliche Pflanzen angebaut und die männlichen sorgfältig ferngehalten. „Der Hopfengarten soll sein wie ein Frauenkloster“, sagt REMY.

Auf der Innenseite der Vorblätter, in geringer Menge auch auf den Deckblättern, vor allem aber auf dem Fruchtknoten sitzen in reicher Zahl gelbgrüne, hellglänzende Drüsen von becherförmiger Gestalt und klebriger Beschaffenheit. Es

sind dies die Hopfendrüsen, auch Lupulin oder Hopfenmehl genannt. Das Lupulin ist ein Drusensekret und hauptsächlich der Trager der aromatischen und bitteren Bestandteile des Hopfens. Die Sekretions- und Drüsenorgane des Hopfens kommen außer in der Form der Lupulinkörner oder Becherdrüsen auch noch als Flächendrüsen und Köpfchendrüsen vor. Der Inhalt der Flächendrüsen ist gleich dem der Becherdrüsen; das Sekret der Köpfchendrüsen ist hauptsächlich Plasma Zur genaueren Beurteilung des Sekretreichtums des Zapfens kommt nicht allein die Menge der Becherdrüsen (des Lupulingehaltes) in Frage, sondern auch noch der Grad ihrer Füllung und, wenn auch nur in geringem Maße, der Gehalt an Flächendrüsen, so daß die quantitative Bestimmung des Lupulingehaltes allein keinen völlig zutreffenden Maßstab für die Höhe des Sekretgehaltes ergibt.

Die chemischen Bestandteile des Hopfens.

Der Hopfen ist für die Bierbereitung unentbehrlich; es gibt kein Surrogat fur ihn; er verleiht dem Bier den angenehm bitteren Geschmack und das charakteristische feine Hopfenaroma, erhoht die Haltbarkeit und die Schaumhaltigkeit des Bieres. Alle diese Wirkungen sind auf spezifische Bestandteile des Hopfens zurückzuführen; sie sind vorwiegend im Lupulin enthalten.

Das Hopfenol ist ein atherisches Ol, das dem Hopfen seinen charakteristischen Geruch verleiht; es laßt sich bei der Destillation der Hopfendolden mit Wasser ubertreiben, es hat seinen Sitz in den Drusen des Hopfens, zusammen mit den Hopfenharzen Es siedet bei 250—265°, ist eine Flüssigkeit von hellgelber Farbe, von stark aromatischem Geruch und nicht bitterem Geschmack, die beim Stehen infolge von Verharzung dickflussig wird Chemisch besteht es hauptsachlich aus zwei Kohlenwasserstoffen Myrcen und Humulen, ferner finden sich darin Linalool, Isononylsaurelinalylester und Geraniol. Es ist wahrscheinlich, daß das Hopfenol in chemisch naher Beziehung zum sog γ-Hopfenharz steht An der Luft verharzt es und geht dabei in ein sprodes, geschmackloses Harz über, das wahrscheinlich mit dem γ-Harz des Hopfens identisch ist Fur die Bierbereitung hat das Hopfenol zumeist nur eine negative Bedeutung. Beim langeren Kochen der Wurze mit dem Hopfen verfluchtigt es sich vollstandig; das sog Hopfenaroma in den ausgesprochenen Hopfenbitterbieren vom Typus des Pilsener ruhrt nicht vom Hopfenol her, da gerade bei diesen Bieren der Hopfen sehr lange mit der Wurze gekocht wird

Die Hopfenbittersauren Im Hopfen, u zw hauptsachlich im Lupulin, sind zwei krystallisierende Substanzen enthalten, die in enger Beziehung zu den Hopfenweichharzen, dem α- und dem β-Harz, stehen, die sich aus ihnen unter Sauerstoffaufnahme bilden Man bezeichnet sie deswegen auch als α- und β-Bittersauren

Die α-Hopfenbittersaure, von LINTNER Humulon genannt, hat die Formel $C_{20}H_{30}O_5$, krystallisiert in kleinen Rhomboedern, *Schmelzp* 56°, ist in allen gebrauchlichen organischen Losungsmitteln sehr leicht loslich In Wasser ist sie unloslich, an der Luft verharzen die Krystallchen zu α-Harz. Die alkoholische Losung der α-Saure hat einen reinen, intensiv bitteren Geschmack Bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge erhalt man ein schon krystallisierendes Spaltungsprodukt, eine krystallisierende, nicht verharzende Saure von der Formel $C_{15}H_{24}O_4$, vom *Schmelzp.* 92,5°, der LINTNER und SCHNELL den Namen Humulinsaure beigelegt haben

Die β-Bittersaure, von LINTNER Lupulon genannt, wurde zuerst von BUNGENER dargestellt, sie bildet große, glasglanzende Prismen vom *Schmelzp* 92—93°, die in ganz reinem Zustande und bei Abwesenheit jeder Spur Losungsmittel einigermaßen bestandig sind Bei langerem Aufbewahren, besonders leicht aber in Losung, verharzt die Saure und liefert dabei das β-Hopfenharz Sie ist in Wasser unloslich, leicht loslich in den meisten organischen Losungsmitteln, schwer in niedrig siedendem Petrolather und in 90%igem Methylalkohol Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie reichliche Mengen von Valeriansaure, bei der Behandlung mit Alkalilauge nach Fruchtather riechende atherische Ole Die Valeriansaure scheint sich auch beim Lagern des Hopfens bisweilen zu bilden und durfte den ranzigen, kasigen Geruch schlecht gelagerten, verdorbenen Hopfens verursachen Uber die Konstitution der Hopfenbittersauren s. WOLLMER, *B* 49, 780 und H WIELAND, *B* 58, 102, 2012

Die Hopfenharze Der Hopfen enthalt eine Anzahl harziger Bestandteile, die sog Hopfenharze, u zw zwei von weicher Beschaffenheit (Weichharze), die man als α- und β-Hopfenharz bezeichnet, und ein hartes, sprodes Harz (Hartharz), als γ-Harz Wertbestimmend sind die beiden Weichharze, die durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet sind und auf deren antiseptische Eigenschaften man den konservierenden Einfluß des Hopfens auf das Bier zurückfuhrt Das γ-Harz ist geruch- und geschmacklos, ohne antiseptische Eigenschaften, so daß fur die Beurteilung eines Hopfens nur der Gehalt an Weichharzen ausschlaggebend ist, der zwischen 7 und 15% schwankt

Der Gehalt des Hopfens an Gesamtharz ist sehr wechselnd In den feinen Hopfenarten ist er hoher als in den geringeren, er variert mit dem Standort und mit den Vegetationsbedingungen von Jahr zu Jahr und ist auch je nach dem Alter des Hopfens verschieden

Der Hopfengerbstoff. Der Gerbstoff (Gerbsaure) des Hopfens findet sich in allen Teilen, besonders aber in den Blattern des Hopfenzapfens Seine Menge ist wechselnd und betragt zumeist etwa 3% der Hopfenzapfentrockensubstanz, gelegentlich steigt der Gehalt uber 4% oder geht auch auf 1,5% herunter Der Hopfengerbstoff ist ein ziemlich leicht veranderlicher Korper, infolgedessen

geht sein Gehalt beim Lagern des Hopfens herunter Dabei bildet sich durch Oxydation aus dem Hopfengerbstoff das Hopfenphlobaphen, ein rotbraun gefarbter Korper, der dem Gerbstoff noch sehr nahe steht Uber die Bedeutung des Gerbstoffs für die Bewertung des Hopfens als Brauware ist man sich noch nicht einig. Fruher legte man auf seine Rolle als Eiweißfallungsmittel Wert Seit man aber erkannt hat, daß die Gerbstoff-Eiweiß-Verbindungen keinesfalls ganz unloslich sind und ausscheiden, sondern zu einem erheblichen Teil als hoch- und mitteldisperse Kolloide im Bier verbleiben und an den im Bier unter bestimmten Verhaltnissen auftretenden Trubungen (Eiweißtrubung, Kaltetrubung, Pasteurisiertrubung) teilnehmen, schlagt man die positive Bedeutung des Hopfengerbstoffs bei der Bewertung des Hopfens nicht mehr allzuhoch an

Die Hopfeneiweißstoffe. HAYDUCK (*Wchschr Brauerei* **1894**, 705) fand bei der Untersuchung von 26 Hopfenproben 2–4% Eiweiß, davon 30–45% in Wasser loslich. Beim Kochen des Hopfens mit der Wurze werden die loslichen Stickstoffverbindungen gelost Nach BUNGENER (*Ztschr ges Brauw.* **1885**, 207) soll ein betrachtlicher Anteil des loslichen Hopfenstickstoffes Asparagin sein Ein erheblicher Teil des loslichen Eiweißes ist aber nach WINDISCH auch in Form von Albumosen vorhanden

Die Mineralstoffe des Hopfens Nach WOLFF (Aschenanalysen Berlin 1880) enthalten die Hopfenzapfen 5,3–15,3, im Mittel 7,54% Mineralstoffe Die Asche ist besonders reich an Kali (35%), Phosphorsaure (17%), Kieselsaure (16%), Kalk (17%) und Magnesia (6%) Auch Borsaure wurde von J BRAND (*Ztschr. ges. Brauw.* **1892**, 426) in der Asche der Blatter und Stiele des Hopfenzapfens nachgewiesen, die in das Bier ubergehen soll; das ist wichtig fur den Nachweis von Borsaure als Konservierungsmittel im Bier.

Die übrigen Hopfenbestandteile sind von untergeordneter Bedeutung. Außer der Gerbsaure und der Bittersäure sind noch Phosphorsaure, Apfelsaure und Citronensaure, wahrscheinlich in Form saurer Salze, stets vorhanden Im wässerigen Destillat von alterem Hopfen hat man Baldriansaure nachgewiesen, jedenfalls als Oxydationsprodukt der Bittersaure. BEHRENS fand den Sauregehalt des Hopfens verschiedener Jahrgänge zu 2,8–6,7%, als Milchsaure berechnet Durch die Saure des Hopfens wird die Acidität der Wurze erhoht. Je hoher der Sauregehalt, umso lichter der Hopfen, und was die Säure zerstört, erzeugt dunkle Farbung (Einwirkung von Schimmelpilzen, starke Besonnung reifen Hopfens, die Carbonate des Brauwassers)

Das Hopfenwachs ist ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das als alkoholunloslich zurückbleibt, wenn man Hopfen-Ather-Auszug zur Gewinnung der Hopfenharze mit 90%igem Alkohol auszieht Es hat keine Bedeutung fur die Bierbereitung

Auck Zucker, u. zw Invertzucker, hat man im Hopfen nachgewiesen, ebenso eine Gummiart In den Hopfenfruchten findet sich ein fettes Ol von unangenehm scharfem Geschmack. Fruchtereiche Hopfen sind, abgesehen von ihrer Unbeliebtheit infolge ihrer Harzarmut, auch aus diesem Grunde nicht gern gesehen

Die Lagerung und Konservierung des Hopfens.

Der Hopfen wird gewöhnlich in größeren Vorräten, die sich in billigen Jahren sogar uber mehrere Braukampagnen erstrecken, eingekauft Er ist keine Dauerware, sondern ziemlich leicht dem Verderben ausgesetzt Er muß daher in geeigneter Weise für die Lagerung vorbereitet und gut gelagert werden.

Der Hopfen ist bei der Ernte sehr feucht. Die Feuchtigkeit unterstutzt alle Vorgange, die zum Verderben fuhren. Dieses kann herbeigefuhrt werden durch Mikroorganismentätigkeit, durch rein chemische Oxydation und durch Enzymwirkung. Um diese Faktoren moglichst auszuschalten, wird der Hopfen nach der Ernte und vor dem Einsacken zunachst künstlich getrocknet. Die Trocknung geschieht auf Darren, wenn möglich auf natürlichem Wege Muß kunstliche Warme in Anspruch genommen werden, so sind niedrige Temperaturen bei starkem Luftzug in Anwendung zu bringen. Durch mangelhafte Darrbehandlung verliert der Hopfen an Glanz, Frische, an Aroma, zeigt Bräunung des Lupulins und erleidet Zersetzungen der Harze, des Gerbstoffes, des atherischen Oles Gleichzeitig mit dem Trocknen verbindet man zumeist das Schwefeln des Hopfens, das in der Weise durchgefuhrt wird, daß unterhalb der Trockenhorde in Pfannen, je nach der beabsichtigten Starke der Schwefelung, 100–500 *g* Schwefel auf 100 *kg* Hopfen verbrannt werden. Die dabei gebildete schweflige Saure durchzieht den Hopfen und bleibt zum Teil daran haften. Der Nutzen der Schwefelung liegt in der Konservierung, da durch die schwefelige Saure Mikroorganismen und tierische Schadlinge abgetotet werden und die neue Entwicklung von Mikroorganismen beim Lagern verhindert wird Desgleichen schutzt die schweflige Saure das Hopfenol und Hopfenbitter gegen die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes

Die rein chemischen Vorgange und die enzymatischen Wirkungen halt man durch Kälte hintan Die meisten Brauereien lagern den Hopfen in luftdichten Buchsen in den Braulagerkellern, viele Brauereien besitzen auch schon künstlich

gekühlte Hopfenlagerräume. In letzteren, die mit sehr kalter (0 bis -2^0) und infolgedessen sehr trockener Luft gekühlt werden, behält der Hopfen jahrelang seine ursprünglichen Eigenschaften. Die Kälte unterdrückt nicht nur die Tätigkeit der Organismen, sondern verhindert auch fast ganz die chemischen und enzymatischen Vorgänge, wobei die austrocknende Wirkung der kalten Luft ebenfalls von Bedeutung ist. Man hat auch schon versucht, den Sauerstoff ganz auszuschalten, indem man den Hopfen in einer Kohlensäureatmosphäre in Büchsen aufbewahrte.

Hopfenbonitierung. Bei der Wertschätzung des Hopfens kommen folgende Bewertungsmomente in Frage.

1. Sortierung, Pflücke, Reinheit. Möglichste Gleichmäßigkeit der Zapfen in Größe und Form, Reinheit an Stengeln, Laubblättern und anderen Verunreinigungen.

2. Trockenheitszustand. Der Hopfen darf nicht so trocken sein, daß er Blätter und Lupulin verliert, andererseits keinen zu hohen Wassergehalt haben, da er sonst zur Selbsterwärmung und zum Verderben neigt.

3. Farbe und Glanz: Grüne Farbe kennzeichnet ungenügende Ausreife; goldgelbe Tönung gleichmäßige, vollständige Reife; Bräunung bzw. Röte schlechte Darrbehandlung, Warmwerden beim Lagern oder Überreife an der Stange (Bodenröte bzw. Stangenröte); Scheckigkeit mit scharfbegrenzten Stellen deutet auf Windschlag. Die beste Farbe ist die grüngelbe. Gut ausgereifter, trockener Hopfen zeigt Glanz. Fehlerhafte Darrbehandlung, Warmwerden macht den Hopfen stumpf.

4. Zapfenwuchs: Der Zapfen soll möglichst fest und geschlossen sein. Die Gestalt des Zapfens kann nicht für die Bewertung in Frage kommen, da sie sehr variiert. Auch die Größe des Zapfens ist sehr verschieden. Die Blätter des Zapfens sollen dachziegelartig geordnet sein, Verlaubungen im Zapfen sind nicht erwünscht. Dünne Blätter mit feinen Nerven charakterisieren gewöhnlich feine Qualitäten, ebenso eine dünne, eng gestellte Spindel. Früchte sollen möglichst ganz fehlen; ein feiner Hopfen darf nicht mehr als 1% Früchte enthalten. Früchtereiche Hopfen sind arm an Lupulin und Harzen, neigen schnell zum Zerblättern und zum Abfall des Lupulins, sind daher schlecht zum Konservieren geeignet.

5. Menge und Beschaffenheit des Lupulins. Der Lupulingehalt gibt an sich kein vollständiges Bild von der Menge des im Hopfen enthaltenen Sekretes, da außer den Lupulindrüsen in den Blattgebilden noch andere sekretführende Drüsen vorhanden sind.

6. Aroma. Dem aromatischen Geruch legt man bei der Bewertung des Hopfens größte Bedeutung bei, ob mit Recht, ist immerhin noch zweifelhaft, da die das feine Aroma des Geruches bedingenden Bestandteile sich beim Kochen des Hopfens mit der Würze zum allergrößten Teile verflüchtigen und das beim Aroma in erster Linie beteiligte ätherische Hopfenöl überdies kein wertvoller Bestandteil des Bieres wäre, soweit wenigstens die Lagerbiere vom böhmischen Typus, diese ausgesprochenen Hopfenbiere, in Betracht kommen. Allerdings soll der Hopfen keinen schlechten Geruch, der auf fehlerhafte und verdorbene Ware hinweisen würde, besitzen. Das Aroma ist zum Teil eine Sorten- und damit auch eine Provenienzeigenschaft. Knoblauchgeruch entsteht bei mangelhafter Trocknung, Käsegeruch bildet sich bei Zersetzung während der Lagerung und durch Alter. Dumpfer Geruch entsteht durch Schimmelpilzentwicklung. Bakterienentwicklung ist meist gekennzeichnet durch Geruch nach Ammoniak und Trimethylamin.

7. Beschädigung durch Ungeziefer: Befall durch Maden, Käfer und pflanzliche Schädlinge.

Neben der objektiven oder Handbonitierung ist die chemische Untersuchung, d. h. die quantitative Bestimmung der Wertbestandteile des Hopfens, insbesondere der Bittersäuren und der Weichharze, unerläßlich für eine exakte und zutreffende Bewertung des Hopfens.

Der Hopfen ist für die Bierbereitung unentbehrlich. Es gibt kein Surrogat für Hopfen. Alle die Stoffe, die nach unkundigen oder böswilligen Behauptungen als Hopfensurrogate Verwendung finden sollen, sind nicht imstande, den Hopfen auch nur zum Teil in seiner Wirkung zu ersetzen. Keines dieser Surrogate gibt dem Bier den angenehmen aromatisch-bitteren Geschmack, den ihm der Hopfen verleiht, keines hat konservierende Eigenschaften. Die Verwendung von derartigen Stoffen ist nicht nur gesetzlich verboten, sondern wäre auch in brautechnischer Beziehung für den Brauer geradezu gefährlich.

B. Die Herstellung des Bieres.

Die Herstellung des Bieres verläuft in den drei folgenden großen Phasen.

1. Die Malzbereitung aus Gerste, umfassend das Putzen, Sortieren, Weichen und Keimen der Gerste, sowie das Darren des Grünmalzes.

2. Die Würzebereitung, umfassend das Schroten und Maischen des Malzes, die Gewinnung der Würze durch den Läuterprozeß, das Kochen der Würze mit Hopfen und das Abkühlen der Würze.

3. Die Überführung der Würze in Bier durch die Hauptgärung und Nachgärung (Lagerung).

I. Die Malzbereitung.

Die Gerste ist das Hauptrohmaterial für die Bierbereitung. Sie liefert den Extrakt der Würze, der beim Maischen gewonnen und durch die Vergärung mit Hefe in Bier übergeführt wird. Die Gerste läßt sich zur Extraktgewinnung nicht direkt verwenden, ihre chemische Zusammensetzung und physikalische Beschaffenheit lassen eine Gewinnung ihrer extraktliefernden Bestandteile durch Behandlung mit Wasser von höherer Temperatur nicht zu. Die Reservestoffe des Gerstenkornes bestehen in der Hauptsache aus Kohlehydraten, Stickstoffverbindungen, Salzen und Fett. Nur ein kleiner Teil dieser Körper ist in Wasser löslich. Die Stärke, der hauptsächlichste Extraktbestandteil des Gerstenkornes, ist in Wasser unlöslich. Um sie als Würzeextrakt bei der Behandlung mit Wasser von höherer Temperatur zu gewinnen, muß sie erst gelöst und dann in Zucker und zuckerähnliche Stoffe übergeführt werden. Das geschieht mit Hilfe der Diastase. Zwar besitzt die Gerste bereits eine Diastase, die gelöste Stärke in Zucker überzuführen vermag; sie ist aber nicht imstande, die Stärke in der Form, wie sie im Gerstenkorn enthalten ist, zu lösen, und demgemäß auch nicht befähigt, sie zu verzuckern. Die Diastase, die auch diese Arbeit verrichten kann, wird erst gebildet bei der Überführung der Gerste in Malz, beim Malzen. Die Bildung dieser Diastase neben anderen Enzymen und die Wirkung dieser Enzyme auf die Reservestoffe des Gerstenkornes bildet zusammen mit den anderen beim Malzen vor sich gehenden Veränderungen, vor allem auch der Freilegung der in Zellwände eingeschlossenen Stärkekörner, den Hauptzweck des Malzens.

Die Diastase und die anderen Enzyme bilden sich bei der Keimung der Cerealien, also auch der Gerste. Um Gerste in Malz überzuführen, sie zu „mälzen", läßt man sie keimen, u. zw. so lange, bis sich die Enzyme in genügender Menge entwickelt und ihre chemischen Wirkungen im Korn in dem Maße entfaltet haben, wie es für die Bierbereitung notwendig ist. Ist dieses Stadium erreicht, dann wird die Keimung durch Trocknen des Keimgutes bei mehr oder weniger hohen Temperaturen (Darren) unterbrochen. Das so gewonnene Produkt ist Malz, der eigentliche Grundstoff für die Bierbereitung. „Malz ist die Seele des Bieres", ist ein altes Brauersprichwort, das will sagen, daß wichtige Eigenschaften des Bieres in der Hauptsache schon im Malz begründet sind. Daraus ergibt sich ohne weiteres die Wichtigkeit der Malzbereitung, und wohl mit Recht nennt WINDISCH die Mälzerei den Kunsttempel der Brauerei.

Die Herstellung des Braumalzes umfaßt folgende Operationen:

1. Das Putzen und Sortieren der Gerste. 2. Das Weichen der Gerste. 3. Das Keimen der Gerste. 4. Das Trocknen oder Darren der gekeimten Gerste.

1. Das Putzen und Sortieren der Gerste.

Die Gerste wird dem Brauer vom Landwirt oder Händler meist nicht in mälzfertigem Zustande geliefert. Sie ist oft mit Schmutz, Staub, Steinchen, Spreu, Grannen, Unkrautsamen und zerschlagenen Körnern verunreinigt, außerdem ungleich im Korn; sie enthält zum Teil Körner, die überhaupt keine malzfähige Ware darstellen. Die Gerste muß deswegen vor der Weiterverarbeitung geputzt und sortiert werden. Hierfür stehen Putz- und Sortiermaschinen in Anwendung, Aspirateure und Trieure, die unter Getreide und seine Verarbeitung beschrieben werden. Meist nimmt man eine Probeputzung und -sortierung im großen vor, um nach ihren Ergebnissen Anhaltspunkte für den Einkauf zu gewinnen.

2. Das Weichen der Gerste.

a) Die Wasseraufnahme. Die Gerste enthält auch unter den trockensten Reife- und Erntebedingungen einen nicht unbeträchtlichen Prozentsatz Wasser. Ein gewisser Anteil Wasser muß in dem Korn verbleiben, damit seine Lebens-

funktionen erhalten bleiben. Man nennt dieses Wasser Organisations- oder Konstitutionswasser. So lange nur dieses Konstitutionswasser vorhanden ist, verharren die bewegungsfähigen Mycele des Keims im latenten Zustand; eine Entwicklung des Embryos ist unter diesen Umständen nicht möglich. Bewegung der Mycele und damit Lebenserscheinungen treten erst ein, wenn dem Gerstenkorn Wasser zugeführt wird (Vegetationswasser) Die Keimung der Gerste vollzieht sich auf Kosten der Reservestoffe des Kornes. Diese sind teils von Hause aus wasserlöslich und diffusibel, also für die junge Pflanze direkt verwendbar, teils müssen sie erst in den wasserlöslichen und diffusiblen Zustand durch die Enzyme übergeführt und dann nach dem Keimling hintransportiert werden. Für alle diese Vorgänge bedarf es der Anwesenheit größerer Mengen Wassers. Dieses führt man der Gerste durch den sog Weichprozeß in Weich- oder Quellstöcken zu.

Das Weichen der Gerste ist ein höchst wichtiger Vorgang. Zwar handelt es sich beim Weichen in der Hauptsache um Wasserzufuhr zum Gerstenkorn, daneben spielen sich aber noch andere Vorgänge ab, die, je nachdem sie begünstigt oder unterdrückt werden, für das spätere Verhalten der Gerste beim Keimen in qualitativer und quantitativer Beziehung von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die Wasseraufnahme der Gerste beim Weichen verläuft langsam; das Wasser steigt durch zwischen Pericarp und Testa des Korns befindliche Tracheen hoch und dringt von dort in das Korn, indem es die Zellhäute durchtränkt und von Membran zu Membran in das Innere des Kornes wandert. Das erklärt die langsame Wasseraufnahme trotz des großen Wasserüberschusses in der Weiche. Die Schnelligkeit der Wasseraufnahme hängt von verschiedenen Faktoren ab. von der physikalischen Beschaffenheit des Gerstenkorns, ob hart oder mürbe, der Temperatur des Wassers, der Größe des Korns. Mürbe und kleine Gerste nimmt schneller Wasser auf als glasige und großkörnige; warmes Wasser beschleunigt die Wasseraufnahme, kaltes verzögert sie. Auf die verschiedenen Weichtage verteilt sich die Wasseraufnahme etwa, wie folgt nach 24^h Weichdauer enthält die Gerste 39%, nach 48^h 43%, nach 72^h 45%, nach 96^h 47% Wasser.

Das Wasser verteilt sich im Gerstenkorn nur ungleichmäßig, und die Ungleichmäßigkeit gleicht sich während der ganzen Weichdauer nicht aus. Das schwammige Keimlingsende nimmt schneller und mehr Wasser auf als das harte Spitzenende.

b) Die Atmung des Korns Die Wasseraufnahme ist nicht der einzige Vorgang, der sich beim Weichen abspielt. Sobald so viel Wasser ins Gerstenkorn eingedrungen ist, daß Lösungs- und Diffusionsvorgänge möglich sind, beginnt die Lebenstätigkeit des Korns. Das ist bereits kurze Zeit nach dem Einweichen der Fall, und von da ab muß dem Gerstenkorn in seiner Eigenschaft als Lebewesen Rechnung getragen werden. Als erstes Anzeichen von Lebenstätigkeit dokumentiert sich die stark einsetzende Atmung des Korns. Das Atmungsbedürfnis muß befriedigt werden, dies geschieht durch die Zuführung von Luft zur weichenden Gerste Die Gerste scheidet in der Weiche große Mengen Kohlensäure aus, diese ist ein Produkt der Atmung Zwar findet eine Kohlensäureausscheidung in der Weiche auch bei der von der Luft abgeschlossenen nassen Gerste statt, das ist aber keinesfalls ein Beweis für die Sauerstoffbedürfnislosigkeit des Weichgutes. Bei Sauerstoffzutritt kann das Gerstenkorn in normaler Weise atmen und damit seine Lebensfunktionen steigern Die normalen Atmungsprodukte sind Kohlensäure und Wasser, die Oxydation der der Veratmung unterliegenden Substanzen geht also bis ans äußerste Ende und gipfelt in der Bildung von Produkten, die für das Korn mehr oder weniger unschädlich sind. Führt man jedoch dem weichenden Gerstenkorn keinen Sauerstoff zu, so setzt an Stelle der normalen Atmung die Autolyse ein Hierbei entstehen nicht die normalen Produkte der Atmung, Kohlensäure und Wasser, sondern Zwischenprodukte, Alkohole, organische Säuren, Ester, Körper, die zum Teil starke

Zellgifte sind, den Keimling betauben und zum Schluß töten. Das erklärt die praktische Beobachtung, nach welcher das mit Luft gut versorgte Weichgut bereits in der Weiche auskeimt oder doch alsbald nach dem Ausweichen auf der Tenne anfängt zu keimen, wahrend die in der Weiche infolge Sauerstoffmangel erstickte Gerste auf der Tenne oft mehrere Tage braucht, um ins Keimen zu kommen. Frühzeitiges Auskeimen bedeutet Arbeits- und Zeitgewinn, gewährleistet eine großere Gleichmäßigkeit und ermöglicht eine natürliche kalte Keimführung auf der Tenne Nur die in der Weiche ungenügend mit Luft versorgte Gerste wird später beim Keimen „hitzig", weil das geschwächte Korn seine ganze Energie für die Vernichtung der im Korn aufgespeicherten Gifte einsetzt Dabei wird Wärme erzeugt, ähnlich dem Fieber des Menschen, die nur wieder schwer auszugleichen ist. Die Folgen sind geileres Wachstum, ungleichmäßiges Malz und größerer Mälzungsschwand durch vermehrte Atmung, bedingt durch das häufige Lüften zwecks Abkühlung.

Ein gut gelüftetes Weichgut ist frei von Krankheitsstoffen: die Gerste keimt gleichmäßig an, wächst gleichmäßig weiter und zeigt keine Neigung zur Erwärmung; das Keimgut läßt sich vom Anfang bis zum Ende auf natürliche Weise, ohne übermäßige künstliche Kühlung, kalt halten; es braucht infolgedessen weniger gelüftet zu werden und bleibt durch seinen eigenen Schweiß feucht. Man erhält höhere Malzausbeuten und ein dementsprechend extrakthaltigeres Malz.

Auch das „Überweichen" der Gerste, d. h. eine zu hohe Wasseraufnahme, vermeidet man durch die Lüftung der Gerste in der Weiche. Die Gerste läßt sich, wenn sie dauernd mit Luft versorgt wird, tagelang ständig unter Wasser halten, ohne überweicht zu werden und abzusterben; nur die durch Luftmangel geschwächte Gerste überweicht oft in einem halben Tag, verliert ihre Keimfähigkeit und ist für Mälzereizwecke teilweise oder ganz entwertet.

Auf die Notwendigkeit der planmäßigen Versorgung der Gerste in der Weiche mit Luft hat als erster W. WINDISCH nachdrücklich aufmerksam gemacht (*Wchschr. Brauerei* **1900**, 33). Er bezeichnet das Weichen der Gerste bei planmaßiger Luftversorgung als „Luftwasserweiche". Für diese sind eine Reihe von Einrichtungen geschaffen worden, in der Brauerei am verbreitetsten sind die Luftwasserweicheinrichtungen von DOORNKAAT und von LANGE, die ahnlich den unter Athylalkohol, Bd. I, Abb. 203, 204 dargestellten Vorrichtungen gebaut sind.

c) Die Reinigung der Gerste beim Weichen. Die Gerste ist zumeist recht stark verunreinigt und muß einer gründlichen Waschung unterzogen werden. Früher benutzte man dazu eigens Gerstenwaschapparate außerhalb der Weiche. Heute besorgen die Reinigung der Gerste die Luftwasserweicheinrichtungen in der Weiche selbst. Das erste Weichwasser läßt man nur kurze Zeit auf der Gerste, es dient nur zur Lösung der auf der Spelze der Gerste sitzenden wasserloslichen Verunreinigungen und zum Aufweichen des Schmutzes. Durch die Arbeit der Luftwasche reiben sich die Korner kräftig aneinander und befreien sich gegenseitig vom Schmutz, der mit dem Weichwasser, das alsbald gewechselt wird, abgelassen wird.

Der Gerstenspelz enthalt außerdem noch Stoffe, die sich durch herben und bitteren Geschmack unvorteilhaft auszeichnen. Spelzengerbstoff und Spelzenharz, und ist außerdem besetzt mit Bakterien- und Schimmelpilzsporen, die besonders bei feucht geernteter, schlecht gelagerter und etwas dumpfig gewordener Gerste in großer Zahl vorhanden sind. Da Gerbstoff und Harz den Wohlgeschmack empfindlicher Biere leicht beeinträchtigen konnen, die Mikroorganismen aber auf der Tenne, besonders in der wärmeren Jahreszeit oder bei an sich etwas warmen Malzkellern, leicht zur massenhaften Entwicklung gelangen und das ganze Keimgut verderben können, ist man auf die Unschädlichmachung dieser Bestandteile des Gerstenkorns in der Weiche bedacht. Das geschieht durch Verwendung von schwach alkalischen

Flüssigkeiten in der Weiche, die Gerbstoff und Harz, die Säurecharakter haben, in wasserlosliche Verbindungen uberführt, außerdem bezüglich der Organismen eine keimtötende Wirkung entfalten und die Keimsporen, die nicht schon durch die mechanische Reinigung weggewaschen wurden, abtöten oder doch wenigstens in ihrer Entwicklung hemmen.

d) Die Weichdauer. Über die Zeit, welche die Gerste geweicht werden muß, lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen. Den Zustand, den die Gerste angenommen hat, d. h die Menge Wasser, die sie jeweilig aufgenommen hat, bezeichnet man als Weichgrad. Der Weichgrad ist bei den verschiedenen Malztypen verschieden. Die Herstellung von Münchner und Dortmunder Malz erfordert einen hohen Weichgrad (Vollweiche), die norddeutschen und böhmischen Malze erfordern schwächer geweichtes, also wasserärmeres Weichgut. Die Erreichung eines bestimmten Weichgrades erfordert verschiedene Zeit, je nach der Temperatur des Weichwassers und der Beschaffenheit der Gerste. Regel sollte sein, daß unter allen Umständen die Bedingungen erfüllt sind, die die Erreichung des gewünschten Weichgrades innerhalb der kürzesten Zeit, also die kürzeste Weichdauer, ermöglichen.

e) Die Temperatur des Weichwassers. Lüften der Gerste und gründliches Waschen begünstigt die Wasseraufnahme und verkürzt demgemäß die Weichdauer. Von größtem Einfluß aber ist in dieser Beziehung die Temperatur des Weichwassers; kaltes Wasser verzogert, warmes Wasser beschleunigt die Wasseraufnahme. In wärmerem Weichwasser ist das Atmungsbedürfnis der Gerste ein ungleich größeres; dieses muß durch ausgiebiges Lüften in der Weiche befriedigt werden. Bei höherer Temperatur arbeiten die Fäulnisbakterien in dem sehr fäulnisfähigen Weichwasser erheblich stärker und machen dieses leicht übelriechend, wodurch die Gerste geschadigt würde. Beim Arbeiten mit wärmerem Weichwasser muß demgemäß die Gerste unbedingt gründlich gereinigt und die Entwicklung der Mikroorganismen durch Anwendung von Antiseptica im Weichwasser (Kalk, Schwefelsäure) unterdruckt werden

f) Der Weichverlust. Beim Weichen gibt die Gerste Stoffe an das Wasser ab, teils anhaftenden Schmutz, teils wasserlösliche Stoffe, die ausgelaugt werden. Die Auslaugung beschrankt sich bei unverletzten Gerstenkörnern auf die Spelze; der Mehlkorper laßt sich nicht auslaugen, weil die Testa des Gerstenkorns halbdurchlässig ist, d h. nur Wasser, aber keine Salze, Kohlenhydrate und Stickstoffverbindungen diffundieren laßt. Deswegen ist auch die Temperatur und die Salzkonzentration des Weichwassers ohne Einfluß auf den Weichverlust. Auf der Halbdurchlassigkeit der Gerstensamenhaut beruht auch die Moglichkeit der Behandlung der Gerste in der Weiche mit antiseptischen Mitteln, die eigentlich Zellgifte sind und, wenn sie in das Endosperm zum Keimling diffundieren konnten, diesen in seiner Lebenskraft schadigen oder ihn gar abtoten würden. Der eigentliche Verlust infolge Auslaugung in der Weiche betragt nur einige Zehntel Prozent der Gerstensubstanz

g) Vorgänge beim Weichen im Gerstenkorn. Die Lebenstätigkeit des Korns beginnt mit dem Augenblick des Einweichens. Zucker wird gelöst und dem Keimling als Nahrung zugeführt, teils veratmet. Die Bildung der Enzyme, vor allem der starkelosenden Diastase, beginnt Die Zellen des primären Wurzelchens strecken sich und vermehren sich — kurz, es setzen bereits alle Vorgange ein, die sich später beim Keimenlassen der Gerste in erheblich verstärktem Maße zeigen. Man darf also die Gerste in der Weiche nicht als tote Materie betrachten, sondern vom ersten Augenlick an als ein im aktiven Leben begriffenes Lebewesen und muß sie dementsprechend behandeln, in erster Linie muß man sie wahrend der ganzen Weichdauer mit Luft in genugenden Mengen versorgen.

h) Praktische Gesichtspunkte beim Weichen. Das Wasser soll möglichst rein und von mittlerer Temperatur sein; die Gerste soll, gut geputzt und sortiert,

in nicht zu starkem Strahl ins Weichwasser einfallen. Während des Einfallens ist gut durchzurühren, damit die leichten Körner und die Verunreinigungen, auch die bereits auf dem Felde ausgekeimten Körner (Auswuchskörner) nach oben kommen und entfernt werden können. Die „Abschwemmgerste" wird gesammelt, getrocknet und findet als Viehfutter Verwendung. Sie beträgt je nach der Putzung und Sortierung 0,15–2%. Das erste Weichwasser wechselt man bald, es entfernt den Hauptschmutz. Der weitere Weichwasserwechsel hängt von der Temperatur des Wassers ab; je wärmer dieses ist, umso häufiger muß es gewechselt werden. Dafür wird der Weichgrad aber umso früher erreicht. Kalken oder Säuern des Weichwassers ist stets erwünscht; es ist notwendig bei Verarbeitung dumpfer Gerste und bei wärmerem Weichwasser. Das gekalkte oder gesäuerte Wasser gibt man als zweites und drittes Weichwasser, nachdem also die Gerste angeweicht ist und die Organismen Wasser aufgenommen haben und dadurch gegen das Antisepticum empfindlich geworden sind. Das Weichwasser gibt man am besten von unten, so daß das überlaufende Wasser den Schmutz am Überlauf abführen kann. Zwischen jedem Wasserwechsel läßt man das Weichgut mehrere Stunden ohne Wasser stehen. Vor dem jedesmaligen Wasserablassen ist die Luftwäsche zwecks Reinigung und Mischung in Gang zu setzen. Das Weichgut ist öfter auf Weichgrad zu prüfen, gegebenenfalls ist eine Wasserbestimmung vorzunehmen.

Für die Erlangung der Vollweiche gelten folgende praktischen Merkmale.

Das Korn soll sich über den Fingernagel biegen lassen, ohne zu brechen, dabei sollen sich die Spelzen vom Korn ablösen,

wenn man das Korn zwischen Daumen und Zeigefinger mit den Spitzen gegeneinander drückt, soll es sich zusammendrücken lassen, und die Hülse soll dabei aufspringen,

das Korn soll sich leicht mit dem Nagel zerteilen und ohne Widerstand durchbeißen lassen; das Korn soll sich in der Richtung der Furche leicht zerteilen lassen; die Bruchfläche soll glatt und bis auf eine kleine weiße Stelle in der Mitte durchweicht sein;

auf Holz gestrichen, soll das quer geteilte Korn einen kreideähnlichen Strich hinterlassen.

3. *Das Keimen der Gerste.*

Die Vorgänge bei der Malzbereitung.

a) Morphologie und Embryologie des Gerstenkorns. Bei allen Gerstenarten, mit Ausnahme der nackten Gersten, ist das Korn von einer äußeren dicken Haut, der Spelze, bekleidet; sie ist ein Überbleibsel der Blütenschutzhülle. Die Spelze, welche der von der Bauchfurche durchzogenen Seite anliegt, ist die obere Kornspelze (palea superior), sie wird von der der Rückenseite des Korns anliegenden Spelze, der unteren Kornspelze (palea inferior), umfaßt. Ihre Verlängerung nach oben bildet die Granne. Unterhalb der Spelze befinden sich die wahren Hüllblätter (Integumente) des Korns: das äußere Hüllblatt, das Pericarp, und das innere Hüllblatt, die Testa (s. nebenstehende Abb. 119 und 120). Beide Hüllblätter bestehen aus mehreren Zellagen. Die Testa ist halbdurchlässig, d. h. sie läßt nur Wasser diffundieren, keine Salze, weder in das Korn hinein, noch aus dem Korn heraus (s. Weichen).

Die beiden wesentlichen Teile eines Gerstenkorns sind der Embryo (Keimanlage) und das Endosperm (Mehlkörper). Die Keimanlage (im Längsschnitt in Abb. 119 dargestellt) macht etwa den dreißigsten Gewichtsteil des Korns aus.

Auf der dem Endosperm anliegenden Seite bildet der Embryo eine schildchenförmige Erhebung, das Schildchen oder Scutellum (Abb. 119 *scut*), das in enger Berührung mit dem Endosperm steht und als besonderes Aufsaugorgan dient, durch das während der Keimung die in dem Endosperm aufgespeicherten Nährstoffe auf ihrem Weg zum Keimling hindurch müssen. Der Embryo wird von dem Endosperm getrennt durch die Epithelschicht (Aufsaugeepithel, Abb. 119 *ab ep*), die das Schildchen bedeckt. Die Grundflächen der säulenförmigen Epithelzellen stehen mit dem unterliegenden Gewebe des Schildchens in unmittelbarer Verbindung, während die entgegengesetzte Seite mit den Zellen des Endosperms in engster Berührung steht, jedoch nicht organisch mit diesem Gewebe verwachsen ist. Die Beziehungen zwischen dem Embryo und dem Endosperm sind rein parasitischer oder, besser gesagt, saprophytischer Natur. Das Epithelium transportiert den Nährstoff aus dem Endosperm zum wachsenden Keimling, doch teilt es diese Aufsaugetätigkeit mit den tiefer gelegenen Zellen des Schildchens, während die Eigenschaften, die es insbesondere physiologisch von den anderen Geweben unterscheiden, speziell sekretorischer Natur sind. Unmittelbar unter dem Schildchen und im engen organischen Zusammenhang damit befinden sich die hauptsächlichsten Achsenorgane, der Blattkeim (plumula) und der Wurzelkeim (radicula). Ersterer (Abb. 119 f_1, f_2, f_3) besteht aus 4 rudimentären Blättchen, die in die Blattscheide (*plum sh*) eingeschlossen sind, während der Wurzelkeim mit seiner Wurzelhaube (*r cap*) vollständig in die Wurzelscheide (*r sh*) eingebettet ist.

Das Endosperm, der Mehlkörper, besteht hauptsächlich aus einer Masse dünnwandiger Zellen, die mit in eine plasmatische Grundsubstanz eingebetteten Stärkekörnern angefüllt und unter-

einander mit einer jedenfalls kohlehydratartigen Kittsubstanz verkittet sind. Die ganze Masse der stärkeführenden Zellen, also der eigentliche Mehlkörper, ist mit einer 3fachen Lage dickwandiger, rechteckiger Zellen, der sog Aleuronschicht oder Kleberschicht, umgeben (Abb 119 *al*), deren Inhalt hauptsächlich aus dichtgelagerten Aleuronkörnern und Fett besteht, die in eine protoplasmatische Grundmasse eingebettet sind. Das Aleuronlager tritt nirgends in den Embryo über.

Zwischen den stärkeführenden Teilen des Endosperms und dem Embryo ist eine verhältnismäßig dicke Lage leerer, zusammengepreßter Zellen (Abb 119 *cc*), die dem Endosperm angehören. Diese Zellen sind während des letzten Wachstumstadiums des Korns ihres Inhalts entleert worden, als die Entwicklung des Embryos auf Kosten eines Teils der Stärkezellen des Endosperms vor sich ging.

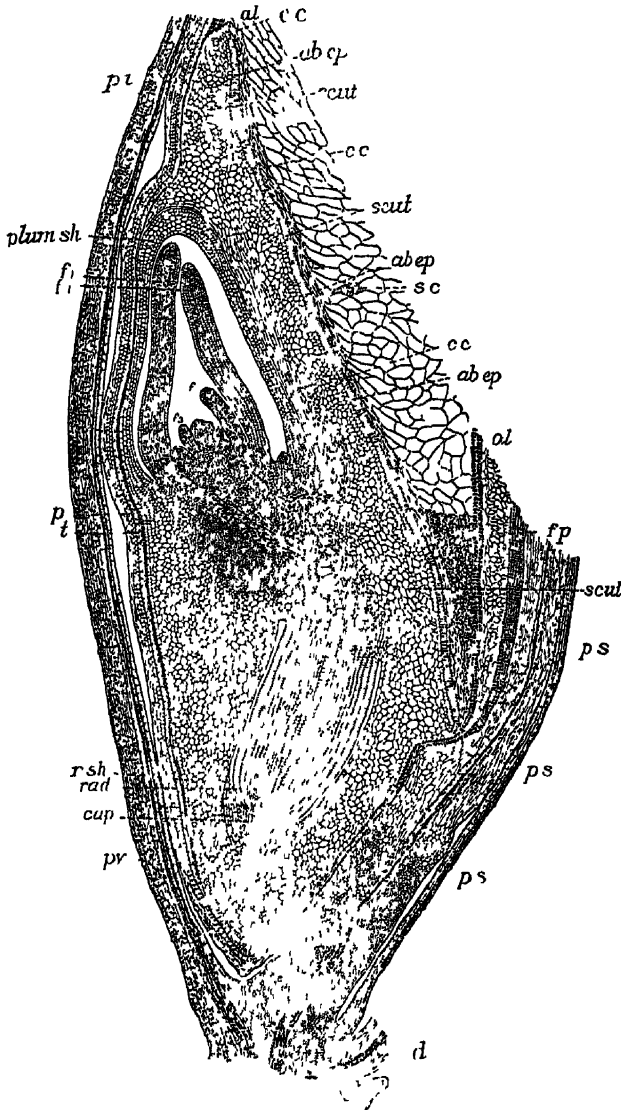



Abb 119. Längsschnitt durch den unteren Teil eines Gerstenkornes

al Aleuronschicht, *ab ep* Epithelschicht, *scut* Scutellum; *sc* Stärkezellen, *cc* Schicht entleerter Zellen, *fp* Pigmentschicht, *ps* obere Spelze, *pi* untere Spelze, *d* Basalborste, *r cap* Wurzelhaube, *rad* Wurzel, *rsh* Wurzelscheide, *t* Testa, *p* Pericarp, *plum sh* Blattscheide; f_1, f_2, f_3 Blattkeime (nach HOLZNER)

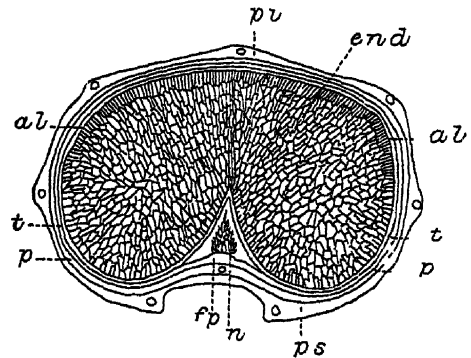



Abb 120 Querschnitt durch ein Gerstenkorn.

n Reste des Nucleus; *fp* Schnitt durch die Pigmentschicht, *ps* palea superior; *pi* palea inferior, *p* Pericarp; *t* Testa; *al* Aleuronschicht; *end* Endosperm, *n* Basalborste (nach HOLZNER).

b) Die Physiologie der Keimung. Die Keimbedingungen. Beim Inslebentreten des Gerstenkorns ernährt sich der Keimling zunächst von den Bestandteilen des Samens, den Reservestoffen, dies ist dasjenige Stadium im Leben der Pflanze, das man als Keimung bezeichnet Die Keimung beruht zum Teil auf der Streckung vorhandener Zellen, zum Teil auf der Neubildung von Zellen; sie ist eine „Metamorphose ohne Stoffbildung", die zu ihrer Einleitung und Unterhaltung die Erfüllung gewisser Bedingungen zur Voraussetzung hat, die Keimung ist gebunden an Feuchtigkeit, Wärme und Sauerstoff.

Die Feuchtigkeit wird dem Korn zugeführt in der Weiche. Das dem Korn zugeführte Wasser bringt die wasserlöslichen Reservestoffe in Lösung und transportiert sie gleichzeitig auf dem Wege der Osmose zum Keimling

Die Keimung ist an gewisse Wärmegrade gebunden Für Gerste ist das Temperaturminimum etwa 3—4°, das Maximum etwa 30°, das Optimum etwa 20° Der Einfluß der Temperatur zeigt sich in der Geschwindigkeit, mit der sich die Stoffwechselvorgänge im keimenden Samen abspielen. Aufgabe des Mälzers ist es, diese Vorgänge nicht allzusehr zu verlangsamen, aber auch keinesfalls zu sehr zu

beschleunigen; die Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen während des Keimens der Gerste auf der Tenne ist einer der springenden Punkte der Malzbereitung.

Die hauptsachlichste Kraftquelle für die Lebensbewegungen in der Pflanze ist die Atmung, die sich in Oxydationsvorgängen äußert, zu deren Durchführung Sauerstoff erforderlich ist. Keimpflanzen atmen besonders lebhaft und bedürfen vom ersten Augenblick an des Sauerstoffs. Beim Entziehen des Sauerstoffs hören die das Wachstum einleitenden und unterhaltenden molekularen Bewegungen in den Pflanzenzellen auf, die Stromungen des Protoplasmas kommen zum Stillstand Dauert diese Unterbrechung längere Zeit, dann setzt die sog. „intramolekulare Atmung" ein, bei der die Pflanze ihr Sauerstoffbedürfnis durch gewaltsame Zertrümmerung der eigenen Substanz deckt; die dabei entstehenden Produkte sind Zellgifte, die schließlich zum Tod der Keimpflanze führen.

Als Endprodukte der Atmung treten Kohlensäure und Wasser auf, die durch Oxydation der Kohlehydrate und des Fettes des Gerstenkorns entstehen. Den hierdurch bedingten Verlust an Extraktstoffen, Atmungsverlust, bezeichnet man als „Mälzungsschwand". Ist die Sauerstoffzufuhr auf der einen Seite zur Unterhaltung der Keimung absolut notwendig, so wird der Mälzer andererseits die Lüftung auf das zulässig geringste Maß zu bemessen haben, um den durch die Atmung entstehenden Mälzungsschwand möglichst niedrig zu halten; er beträgt durchschnittlich 5%.

Auch aus einem anderen Grunde noch soll beim Keimenlassen der Gerste mit der Sauerstoffzufuhr haushalterisch umgegangen werden mit der Atmung parallel lauft das Wachtsum, je intensiver die Atmung ist, umso schneller vollzieht sich das Wachstum Fur den Malzer ist aber das Wachstum nur Mittel zum Zweck, es sollen damit Schritt halten die chemischen Veränderungen, die sich im Korninnern abspielen, die zu der sog Auflosung führen, die die Gerste in Malz überfuhren Könnte man „Auflosung" erzielen ohne jegliche Sauerstoffzufuhr, also ohne Atmung, so ware das die billigste und rationellste Malzungsmethode Da bei reichlicher Sauerstoffzufuhr, also bei kraftiger Atmung, die Substanzzerstorung (Malzungsschwand) aber nicht gleichen Schritt hält mit der „Auflosung", sondern dieser weit vorauseilt, so muß der Malzer dafur Sorge tragen, daß die Atmung nur langsam vor sich geht, die Sauerstoffzufuhr also beschrankt ist.

Bei der Atmung wird Warme entwickelt; je intensiver die Atmung, umsomehr Warme wird frei, umso hitziger wird die wachsende Gerste Da beim Malzen gewisse Temperaturen nicht uberschritten werden sollen, so macht sich auch aus diesem Grunde nur eine auf das zulassig geringste Maß beschrankte Luftzufuhr notwendig.

Kohlensaure wirkt atmungshemmend, ebenso verlangsamt sie die Keimung und bringt sie bei einem Kohlensauregehalt der Luft von etwa 20% ganz zum Stillstand. Im Anfang der Keimung ist also fur die Entfernung der Kohlensaure und deren Ersatz durch Sauerstoff Sorge zu tragen Im fortgeschrittenen Stadium der Keimung reagiert der wachsende Keimling nicht mehr so empfindlich auf die Kohlensaure. Man macht davon sehr nutzlichen Gebrauch, indem man von einem gewissen Zeitpunkt ab das wachsende Korn nicht mehr stark luftet, sondern es langere Zeit in der Kohlensaureatmosphare beläßt, die sich infolge der Atmung des Korns gebildet hat Die Atmung wird dadurch zwar erheblich herabgesetzt, sie ist jedoch in den spateren Stadien des Malzens nicht mehr in dem Maße wie im Anfang notwendig

Sauerstoff ist notig zur Entwicklung der Enzyme im keimenden Korn Da eine Hauptaufgabe des Malzens die Bildung der Enzyme ist, so ist auch aus diesem Grunde Sauerstoffzufuhr notig Da aber die Enzymbildung bereits am 4—5 Keimtage abgeschlossen werden kann, so steht auch in dieser Beziehung nichts im Wege, im Verlauf des Malzens die Sauerstoffzufuhr zu beschranken

Aus allem geht hervor, daß die sachgemaße Versorgung des wachsenden Gerstenkorns mit Sauerstoff eine Hauptaufgabe des rationell arbeitenden Malzers ist, der nicht nur die Absicht hat, ein gutes Malz zu fabrizieren, sondern jeden unnotigen Fabrikationsverlust zu vermeiden

Das Licht ist bei der Keimung, wie sie sich in der Malzerei vollzieht, nicht notig. Viele Malzkeller haben uberhaupt kein Tageslicht, und in anderen halt man es durch Anstreichen der Tennenfenster mit blauer Farbe ab Es ist das eine rein empirische Maßnahme, aber vielleicht kommen dem blauen Licht besondere Wirkungen auf Wachstum und Enzymbildung zu

c) Die Vorgange wahrend der Keimung Der Keimling der Gerste bedarf zu seiner Ernahrung in der Hauptsache dreier Gruppen von Substanzen, Kohlenhydrate, Eiweißstoffe und Salze Diese Stoffe mussen ihm in wasserloslicher, diffusibeler Form zugefuhrt werden Obwohl das Gerstenkorn reich ist an diesen Stoffen, so sind sie zunachst doch fur die Ernahrung des Keimlings und fur die Unterhaltung des Keimvorganges nicht geeignet, weil sie zum weitaus großten Teil nicht wasserloslich und nicht diffusibel sind.

Jedes Gerstenkorn enthält von Hause aus kleine Mengen dieser Substanzen in wasserloslicher und diffusibler Form, insbesondere Rohrzucker, der in der Nahe des Keimlings aufgespeichert ist Bei der Wasseraufnahme in der Weiche geht dieser Zucker in Losung, wandert zum Keimling, diffundiert in dessen Zellen und regt sie zum Wachstum an Der Keimling tritt ins Leben Bald ist aber der Zuckervorrat erschopft, und der Keimling mußte sein junges Leben wieder beschließen, wenn er in diesem Stadium nicht schon die Fahigkeit besaße, sich die zur Fortsetzung seines Wachs-

tums nötigen Nahrstoffe selbst zu bereiten. Das geschieht durch die Bildung und Ausscheidung der Enzyme oder löslichen Fermente, die ausschließlich die Aufgabe haben, die unlöslichen bzw. nicht diffusiblen Reservestoffe des Kornes in wasserlösliche und diffusible Nährstoffe überzuführen. Jeder der drei hauptsächlichsten Reservestoffe benutzt zu seiner Löslichmachung ein besonderes Enzym oder einen besonderen Enzymkomplex. Die Stärke wird durch Diastasen oder Amylasen in Zucker, die Eiweißstoffe durch Proteasen in einfachere Körper, wie Albumosen, Peptone und Aminokörper, und die organischen Phosphorsäureverbindungen (Phytin) durch die Phytase in mineralische Phosphate übergeführt.

Die Stärke ist in den stärkeführenden Zellen eingeschlossen und der Diastase nicht leicht zugänglich. Die Lösung der Zellwände dieser Zellen besorgt ein weiteres Enzym, die Cytase. Die Fette des Gerstenkornes spaltet die Lipase, und die Sauerstoffübertragungsvorgänge bestreitet die Oxydase. Bei der Bildung der Enzyme spielt jedenfalls die Acidität eine wichtige Rolle. Beim Keimen wird Säure gebildet, zum Teil stammt diese aus der Oxydation des Eiweißschwefels der Gerste zu Schwefelsäure. In dieser Beziehung kommt dem eigentlichen, hochmolekularen schwefelhaltigen Eiweiß eine besondere Wichtigkeit zu. Reife Gersten sind relativ reich an diesem Eiweiß. Sie sind auch erfahrungsgemäß die besten Malz- und Braugersten.

Die Veränderungen, die das Gerstenkorn durch die Tätigkeit der Enzyme und das damit Hand in Hand gehende Wachstum erfährt, sind mannigfacher Art; sie erstrecken sich sowohl auf den anatomischen Bau des Gerstenkorns, als auch auf seine stoffliche Zusammensetzung. Die Veränderungen in letzter Beziehung sind in erster Linie wichtig für die Überführung der Gerste in Malz.

Die anatomischen Veränderungen des Gerstenkornes beim Keimen. Die ersten Anzeichen morphologischer Veränderungen beobachtet man an der Wurzelkeimanlage. Zunächst streckt sich das Hauptwurzelchen im Vegetationspunkt; dann dehnen sich die Zellen der Wurzelscheide. Die Frucht- und Samenhaut spannt sich und berstet. Die dem Korn anliegenden Spelzen werden durchbrochen an der Stelle, mit der sie in der Ähre festgewachsen waren; zwischen beiden tritt die Wurzelscheide hervor: das Korn „spitzt" oder „äugelt". Nach kurzer Zeit werden die Zellen der Wurzelscheide zerrissen, und es treten dann mehrere, 2–5, Würzelchen heraus: das Korn „gabelt". Der Blattkeim besteht aus einer Anzahl tutenförmig ineinander geschachtelter Blattanlagen. Er durchbricht beim Keimen mit seinem obersten Blatt die Testa, drückt das Schildchen zur Seite und schiebt sich mit der Stammachse zwischen Testa und Pericarp nach dem Spitzenende des Kornes. Läßt man den Blattkeim lang genug wachsen, so tritt er am Spitzenende des Kornes zutage. Beim Mälzen läßt man die Entwicklung des Blattkeimes so weit nicht kommen, der Mälzer nennt die aus dem Korn herausgewachsenen Blattkeime wegen ihrer geschwungenen Säbelform „Husaren". Ein Malz mit vielen „Husaren" ist ein schlechtes Braumalz.

Die chemischen Veränderungen im Gerstenkorn beim Mälzen. Wohl alle chemischen Veränderungen, die sich im Gerstenkorn beim Keimen abspielen, sind auf die Wirkung von Enzymen zurückzuführen. Diese Enzyme sind zum Teil schon im Gerstenkorn ausgebildet, zum Teil entwickeln sie sich beim Keimen, so z. B. die stärkelösende Diastase.

Die Vorgänge im keimenden Gerstenkorn spielen sich in folgender Weise ab. Als erstes Enzym, dessen Tätigkeit man an den Veränderungen, die es bewirkt, beobachten kann, tritt die Cytase, das zellstofflösende Enzym, auf, ihre Wirkung macht sich zunächst an der Cellulose der entleerten Zellschicht (Abb. 119 *cc*) bemerkbar, die alsbald vollständig zersetzt und aufgelöst wird. Dieser Vorgang greift bald über auf die Zellwände der stärkeführenden Zellen im Endosperm und pflanzt sich allmählich durch das ganze Korn fort bis zur Spitze. Solange die Zellwände der stärkeführenden Zellen noch unversehrt sind, bleiben die Stärkekörner unverändert. An den Stellen, an denen diese Veränderungen der Zellwände Platz gegriffen haben, verliert das Gerstenendosperm seine harte Struktur, es wird mehlig, zerreiblich, es bekommt „Auflösung". Diese „Auflösung" tritt zuerst unmittelbar unter dem wachsenden Blattkeim auf, hat aber mit diesem nichts zu tun, sondern diese Erscheinung rührt daher, weil die Zellen in diesem Teile des Kornes die jüngsten in der Entwicklung und ihre Zellwände infolgedessen gegen das zellstofflösende Enzym am wenigsten widerstandsfähig sind. Schreitet die Auflösung nicht bis zur Spitze fort, so bleibt diese hart (Malz mit „harten Spitzen"). Die stark verdickten Zellwände der Aleuronschicht werden während der relativ kurzen Keimperiode überhaupt nicht angegriffen. Nicht alle Gersten erhalten gleich leichte „Auflösung", es gibt „sich leicht lösende" und „sich schwer lösende" Gersten. Von Einfluß sind in dieser Beziehung die Größe des Gerstenkornes, Klima, Boden, Düngung, ferner die Menge und Art der Eiweißstoffe der Gerste, eiweißreiche Gersten „lösen" sich schwerer als eiweißarme.

Von sehr großer Bedeutung bei der Überführung der Gerste in Malz sind die Veränderungen, die die stickstoffhaltigen Körper der Gerste, die man mit dem Sammelnamen „Eiweißstoffe" belegt, erfahren. Ein Teil dieser Stickstoffsubstanzen ist bereits im Gerstenkorn in löslicher Form enthalten, der größte Teil ist unlöslich und wird beim Mälzen auch nur zu einem Teil in lösliche Verbindungen übergeführt. Gar nicht angegriffen wird beim Mälzen das Klebereiweiß der Aleuronschicht. Der Abbau der „Eiweißstoffe" ist ebenfalls ein enzymatischer Vorgang, man bezeichnet die Enzyme, die den Eiweißabbau besorgen, als Proteasen oder Peptasen, doch sind Anzeichen dafür vorhanden, daß im keimenden Gerstenkorn zwei eiweißspaltende Enzyme tätig sind, eines, das die hochmolekularen unlöslichen Eiweißstoffe zu wasserlöslichem Eiweiß, Albumosen und Peptonen abbaut, die Malzpeptase im engeren Sinne des Wortes, und eines, das die weitere Spaltung dieser Eiweißabbauprodukte bis herunter zu den Amiden und Aminosäuren durchführt, die Malztryptase. Beide Enzyme unterscheiden sich nicht nur in den Substraten, die sie angreifen, und in den Produkten, die sie bilden, sondern auch in ihrem Wasserstoffionenkonzentrations-Optimum, dieses ist bei der Grünmalzpeptase bei einem p_H 3,2 und bei der Malztryptase bei p_H 6,2–6,4.

Bezüglich ihrer physiologischen Bedeutung kann man zwei Arten von Eiweiß im Gerstenkorn unterscheiden: das physiologische oder Reserveeiweiß und das histologische Eiweiß.

Ersteres liegt unter der Aleuronschicht und ist dort in großen Mengen angehauft, bei eiweißreichen Gersten ist in diesen Eiweißlagern die Starke ganz verdrangt; bei eiweißarmen Gersten sind diese Lager weniger umfangreich und noch in verschiedenem Grade von Starkekornern durchsetzt Die Schwankungen im Eiweißgehalt der Gersten entfallen zumeist auf das Reserveeiweiß. Beim Malzen wird in erster Linie dieses Eiweiß abgebaut Die Abbauprodukte dienen zum Teil der Ernährung der wachsenden Achsenorgane, zum Teil werden sie im Korn aufgespeichert, gehen spater beim Maischen in Losung und bilden in der Wurze die Stickstoffnahrung fur die Hefe bzw tragen zur Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres bei

Im Mehlkorper des Gerstenkornes befindet sich das plasmatische Eiweiß, in das die Starke eingebettet ist, das histologische Eiweiß Es spielt die Rolle eines Geruststoffes, inwieweit es beim Malzen durch die Peptase angegriffen wird, ist noch nicht so sichergestellt wie fur das Reserveeiweiß Zum großten Teil bleibt es sicher unloslich Das Aleuroneiweiß des Gerstenkornes wird beim Malzen uberhaupt nicht angegriffen

Die Gummi- und Pektinstoffe, die die Kittsubstanz zwischen den starkefuhrenden Zellen ausmachen, werden beim Mälzen ebenfalls auf enzymatischem Wege in wasserlosliche Kohlehydrate ubergefuhrt, die der Ernahrung des Keimlings dienen und die Atmung unterhalten, wenigstens so lange, bis die Malzungsvorgange so weit gediehen sind, daß die Diastase imstande ist, die Starke anzugreifen und in Zucker uberzufuhren

Auch das Fett der Gerste wird durch ein Enzym, die Lipase, gespalten und zum Teil veratmet Es tritt eine Spaltung in Glycerin und freie Fettsauren ein, die Menge des Cholesterins und des Lecithins steigt beim Keimen Diese Veränderungen erleidet nur das Fett des Schildchens, das Fett des Aleurons wird nicht angegriffen.

Die „Mineralstoffe“ der Gerste erleiden ebenfalls weitgehende Veranderungen, in erster Linie die Phosphorsaureverbindungen Diese sind in der Gerste in der Hauptsache in organischer Verbindung als Inositphosphorsaure gebunden an verschiedene Basen (Phytin) Beim Malzen wird diese Verbindung durch ein Enzym, die Phytase, gespalten in Inosit und mineralphosphorsaure Salze

Der „Sauregehalt“ der Gerste nimmt beim Malzen zu Es bilden sich organische Sauren, die aber zu Salzen gebunden werden Das Malz enthalt keine freien organischen Sauren Ferner bildet sich Schwefelsaure aus dem Eiweißschwefel. Die Saurezunahme beim Malzen, besser gesagt, die Erhohung der Acidität beruht wohl ausschließlich auf der Loslichmachung der Phosphorsaure und Bildung von primaren Phosphaten aus sekundaren und tertiaren

Die Bildung der Enzyme beim Malzen. Einer der wichtigsten Vorgange, die sich beim Malzen abspielen, ist die Bildung des starkeabbauenden Enzyms, der Diastase. Die Tatigkeit der Diastase beim Malzen ist zwar, an der Leistung gemessen, verhaltnismaßig gering Es wird in der Hauptsache von der Starke nur so viel in Zucker ubergefuhrt, als zur Atmung und Ernahrung der Achsenorgane notwendig ist. Die Diastase ist aber das Enzym, das beim Maischen, d. h bei der Uberfuhrung des Malzes in Wurze, die Hauptarbeit zu leisten hat, namlich die Umwandlung der unloslichen Starke in losliche Abbauprodukte, Maltose und Dextrin

Die Gerste enthalt bereits Diastase, die aber nur imstande ist, geloste Starke zu verzuckern, nicht aber ungeloste Starke, wie sie im Gerstenkorn vorhanden ist, zu losen, es fehlt ihr also die starkelosende diastatische Kraft, die erst wahrend des Malzens neu gebildet wird Der wachsende Gerstenkeimling braucht aber zu seiner Lebenstatigkeit Zucker, der aus der Reservestarke gebildet werden muß, sobald der kleine Vorrat an Reservezucker, der in jedem Gerstenkorn enthalten ist, verbraucht ist Das geschieht durch die beim Keimen sich entwickelnde starkelosende diastatische Kraft Sobald die Keimung beginnt, scheidet der Embryo Diastase aus, die in das Endosperm des Gerstenkornes hinuberdiffundiert und dort rasch die Starkekorner unterhalb des Schildchens angreift Laßt man isolierte Keimlinge, mit dem Schildchen auf Nahrgelatine, die fein verteilte Starkekorner enthalt, aufgedruckt, wachsen, so sieht man, daß die Auflosung dieser Starkekorner zuerst an der Beruhrungsstelle des Schildchens mit der Gelatine vor sich geht Die diastatische Kraft ist eine Lebenserscheinung des Keimlings Werden die Keimlinge, ehe man sie auf die Gelatine bringt, mit Chloroform behandelt, so ist keine Einwirkung auf die Starke zu beobachten

Die Ausscheidung der Diastase geht im Epithel (Abb 119 *ab ep*) vor sich, das sich dadurch von allen anderen Geweben wesentlich unterscheidet Alle Veranderungen, die sich im Endosperm abspielen, nehmen ihren Ursprung in den unmittelbar unterhalb des Epithels gelegenen Teilen Kultiviert man Keimlinge mit und ohne Epithel auf starkehaltiger Nahrgelatine, so werden im ersten Falle die Starkekorner nach kurzer Zeit aufgelost, in letzterem Falle verlieren die Keimlinge ihre Fahigkeit, Starkekorner anzugreifen, ganz und gar

Die praktischen Gesichtspunkte bei der Malzbereitung.

Die Arbeitsweise, die man beim Keimenlassen der Gerste zu befolgen hat, ist von vielerlei Faktoren abhangig· von der Art, der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Gerste, der Beschaffenheit der Mälzereieinrichtungen, von der Jahreszeit und Temperatur und nicht zuletzt von dem Biertypus, zu dem das zu bereitende Malz verwendet werden soll. Immerhin aber lassen sich gewisse große Gesichtspunkte aufstellen, nach denen man, soweit es die Verhältnisse und Fabrikationsbedingungen gestatten, sich richten muß.

Beim Malzen laufen 2 Vorgange nebeneinander: Stoffveränderung und Stoffverbrauch. Die Stoffveränderung bedingt die Überführung der Gerste in Malz; sie

ist so zu leiten, daß ein Malz von bestimmter und gewunschter Eigenart erzielt wird. Die Stoffveranderungen, die sich beim Mälzen abspielen, beruhen auf der Wirkung der Enzyme Diese in den nötigen Mengen zu bilden und sie in richtigem Maße arbeiten zu lassen, ist die Aufgabe des Mälzers nach der qualitativen Seite.

Man kann die Stoffveranderungen im keimenden Gerstenkorn noch nicht durchführen ohne beträchtlichen Stoffverlust (Atmung) Die Aufgabe eines rationellen Mälzens muß es aber sein, die Atmung auf das tunlichst geringste Maß im wachsenden Gerstenhaufen zu beschränken, d. h. die Lebenstätigkeit des Kornes nur insoweit zu unterstützen, als zur Unterhaltung derjenigen Vorgange im Korn nötig ist, die für die Uberführung der Gerste in Malz vom erstrebten Typus wichtig sind, also vor allen Dingen so weit, als zur Bildung der Enzyme, derjenigen Stoffe, die die ganze Mälzarbeit leisten, erforderlich ist. Sind die Enzyme in genügender Menge gebildet, so ist die Atmung des Kornes, also ein eigentliches aktives Leben, nicht mehr in vollem Maße nötig, denn die Auflösungsenzyme arbeiten nur chemisch und ohne Mitwirkung des Sauerstoffes. Man muß also in der Richtung arbeiten, daß man die Malzarbeit in 2 Phasen zerlegt: eine erste, die biologische Phase der Enzymbildung, in der Sauerstoffzufuhr und Atmung in reichlichem Maße notwendig und Stoffverlust also unvermeidlich ist, und eine zweite, chemische Phase der Enzymarbeit, bei der Sauerstoffzufuhr in erheblich geringerem Maße nötig ist und bei der wir also alle Mittel in Anwendung bringen müssen, um eine unnötige Lüftung des Keimgutes zu vermeiden. Auch nach anderer Richtung hin findet noch Stoffverbrauch statt, nämlich durch die Keimbildung. Die Wurzelkeime gehen ganz von Malz ab, finden allerdings noch eine entsprechende Verwendung als Viehfutter, so daß dieser Verlust kein absoluter ist wie der Atmungsverlust; die Blattkeime bleiben zwar dem Malz erhalten und gelangen mit zum Vermaischen; sie liefern aber viel weniger Extrakt als die Stoffe des Endosperms, aus denen sie entstanden sind.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Malzes hängen keineswegs eng zusammen mit der Länge des Keimgewächses. Man kann Malze herstellen mit weitgehender Modifikation („Auflosung") bei kurzem Wurzel- und Blattkeimgewächs, andererseits konnen Malze mit schlechter „Auflosung" sehr wohl mit langem Wurzel- und Blattkeimgewachs erzeugt werden Es ist die Aufgabe des Malzers, die „Auflosung" soweit als möglich unabhangig zu machen von dem Gewachs

Der Grad der Auflösung, der beim Malzen anzustreben ist, ist nicht bei allen Malzgattungen derselbe. „Munchener" und „Dortmunder" Malz, das erstere ein dunkler, das zweite ein heller Malztypus, erfordern eine gute bis reichliche Auflosung, bohmisches Malz oder „Pilsener" Malz, der gebrauchlichste helle Malztypus, erfordert knappere Auflosung, bei diesem ware eine sehr gute Auflosung sogar direkt fehlerhaft. Ubermäßig weit geloste „Pilsener" Malze nennt man „zu gute" Malze es sind schlechte Malze Sie verarbeiten sich zwar im Sudhaus recht gut, geben relativ hohe Ausbeuten und schnell klärende, aber wenig vollmundige und schlecht schaumhaltige Biere Fur mittel- und schwachprozentige Biere eignen sie sich ganz und gar nicht „Unterloste" Malze werden auch vielfach als mangelhaft angesehen, sind es jedoch auf keinen Fall in dem Maße und sind auch in ihren Folgen nicht so bedenklich wie „uberloste" Malze, man muß ihre Eigenart nur kennen und ihr bei der Verarbeitung im Sudhaus durch geeignete Maischverfahren Rechnung tragen. Malze mit zu langem Blatt- und Wurzelkeimgewächs nennt man „uberwachsen", doch hat die Lange des Gewachses so ohne weiteres nichts mit dem „Auflösungsgrad" zu tun, oft sind uberwachsene Malze auch uberlöst; es gibt aber auch uberwachsene Malze mit schlechter Auflosung, ebenso wie es kurzgewachsene Malze mit tadelloser Auflosung gibt. Die überlosten Malze sind meistens

„Blender"; sie werden vielfach in ihrer Güte überschätzt, während man kurzgewachsene Malze mit weniger guter Auflösung oft zu schlecht beurteilt.

Wachstum und „Auflösung" sind die Folgeerscheinungen der Tätigkeit der Enzyme. Die Wirkung der Enzyme hängt von verschiedenen Faktoren ab: in erster Linie von der Temperatur und der im keimenden Gerstenkorn vorhandenen Wassermenge. Sie ist umso schneller und weitgehender, je wärmer und wasserreicher der wachsende Gerstenhaufen, umso langsamer und weniger weitgehend, je kälter und wasserärmer der Haufen ist. Je nachdem man kalt oder warm mälzt, spricht man von „kalter" oder „warmer Haufenführung", oder vom Malzen auf „kalten" oder „warmen Schweiß"; je nachdem man mit weniger oder mehr Wasser mälzt, spricht man von „trockner" oder „nasser" Haufenführung.

Für helle Malze von „böhmischem" Typus ist unter allen Umständen die kalte und trockene, für „Dortmunder" Malz im Prinzip ebenfalls die kalte und trockene Haufenführung am Platz. Bei der Herstellung von Münchener Malz muß man schon auf nassere Haufenführung arbeiten, d. h. die Gerste mit Vollweiche aus dem Weichstock bringen und nach anfänglich ebenfalls kühler Haufenführung zum Schluß, besonders im Stadium des „Greifenlassens" in der Temperatur etwas höher gehen. Die warme Haufenführung hat bei der Herstellung hellen Malzes mehrere große Nachteile. Sie verursacht, besonders wenn man die Temperatur des warmen Haufens nicht allzu hoch steigen lassen will und zwecks Abkühlung durch häufigeres „Widern" (Wenden) intensiv lüften muß, einen ungleich höheren Mälzungsschwand als die kalte Führung. Ferner hat durch „warme Führung" erzeugtes Grünmalz einen höheren Zuckergehalt als kalt geführtes; es wird mehr Zucker gebildet als verbraucht wird. Zuckerreiche Grünmalze fangen aber auf der Darre leichter Farbe und zwingen infolgedessen zu niedrigeren Abdarrtemperaturen, was besonders bei der Herstellung böhmischer Malze ein Fehler ist. Warm geführte Malze sind ungleichmäßiger als kalt geführte. Sie sind oft im Keimlingsende überlöst, im Spitzenende noch hart und ungemälzt. Bei der warmen Haufenführung werden die Eiweißstoffe weiter abgebaut als bei der kalten Führung. Geht dieser Vorgang zu weit, so entbehren die Biere der vollmundigen und schaumbildenden Eiweißstoffe (Albumosen), schmecken leer und haben keinen Schaum. Warm geführte Malze sind enzymreicher als kalt geführte. Grünmalze, die zu dunklem Malz verarbeitet werden, die also sehr hoch abgedarrt werden müssen und dabei viel an enzymatischer Kraft einbüßen, muß man enzymreicher herstellen, also wärmer führen. Bei hellen Malzen wäre dies ein Fehler, weil diese sonst zu enzymreiche Darrmalze liefern, die im Sudhaus zu weit verzuckern und peptonisieren und zu hoch vergorene, dünnschmeckende, schaumlose Biere liefern.

Die kalte Haufenführung, die also viele Gründe für sich hat, ist aber nur dann erfolgreich, wenn man sie auf natürliche Weise durchführen kann und nicht durch häufiges Widern und damit verbundenes Kühlen künstlich erzwingen muß.

Die heutigen, gut genährten, eiweißarmen Gersten lassen sich leicht kalt führen; „hitzige" Gersten sind sehr selten. Von grundlegender Bedeutung für die kalte Haufenführung ist die Behandlung der Gerste in der Weiche. Hier muß durch fleißigen Wasserwechsel und ausgiebige Luftzufuhr die intramolekulare Atmung verhütet und das Korn möglichst lebenskräftig und frisch ausgeweicht werden. Auch die auf der Gerste sitzenden Pilze und Bakterien können durch ihre Lebenstätigkeit Wärme erzeugen und die kalte Haufenführung erschweren. Sie werden niedergehalten durch Behandlung der Gerste in der Weiche mit Kalkwasser oder anderen antiseptisch wirkenden Stoffen.

Da der Wassergehalt des Keimgutes ebenfalls mitbestimmend ist für die Temperatur beim Malzen, müssen die Gersten, die „kalt" gemalzt werden sollen, auf „Nichtvollweiche" geweicht werden. Man muß aber dann dafür Sorge tragen, daß dem Haufen das Wasser nicht zu frühzeitig, solange die Enzyme noch nicht in

genügender Menge entwickelt sind, zu knapp wird. Dies kann man erreichen, indem man den Haufen nicht zu oft und nicht zu luftig „widert", sondern wenn man dem Korn Zeit läßt, das Atmungswasser, das sich als sog. „Schweiß" auf ihm niederschlägt, wieder aufzusaugen. Wird der Haufen trotzdem zu früh trocken, so muß er künstlich befeuchtet, „gespritzt" werden. Das darf jedoch nur in den ersten Tagen geschehen; in späteren Stadien richtet es meistens nur Schaden an.

Im Prinzip ist für alle Malze kalte und trockene Haufenfuhrung die Regel; die Abweichungen, die bei der Herstellung der Malze vom Pilsener Typus einerseits und vom Dortmunder und Münchener Typus andererseits zur Geltung zu bringen sind, sollen nur Gradunterschiede sein. Vor allem muß die Keimung zwar frühzeitig einsetzen, aber langsam verlaufen, so daß das p_H im Innern des Kornes infolge zu reichlicher Saurebildung nicht zu rasch fällt, was die Ausflockung von Eiweiß zur Folge hätte, das sich den weiteren proteolytischen Lösungsvorgängen entzieht; das Endergebnis wäre ein charakterloses Malz und ein leer schmeckendes, schlecht schaumhaltiges Bier.

Von der Art der Führung des Malzes ist die Keimdauer abhängig. Für diese kann man keine ein für alle Male gültige Grenze festsetzen. Sie hat sich ausschließlich zu richten nach dem Grad der Auflösung, den das Malz am Schluß der Keimung besitzen soll. Die Dauer der Lösung hangt von der Art, Herkunft, Kultur der Gerste, Witterungseinflüssen, Zusammensetzung u. a. m. ab. Sobald der erwünschte Auflösungsgrad erreicht ist, muß die Keimung unterbrochen werden. Bei Dortmunder und Münchener Malzen ist eine zu frühzeitige Unterbrechung in fast allen Fällen schädlich, nicht aber unter allen Umstanden bei Malzen von böhmischem Charakter, die weit eher eine Unterlosung als eine Überlösung vertragen.

Die Grünmalzbereitung auf der Tenne von der praktischen Seite.

Nachdem die Gerste in der Weiche die „Quellreife" erlangt hat, wird sie ausgeweicht und auf die Tenne befordert. Dies geschieht derart, daß entweder das Weichgut mit der Schaufel aus der Weiche herausgeworfen und mittels Kippwagen auf die Tenne verfahren oder in großeren Betrieben samt Weichwasser auf die Tenne gepumpt wird. Hier wird das Weichgut in hohen, viereckigen Haufen aufgesetzt und heißt jetzt Naßhaufen. Weicht man mittels Luftwasserweiche und keimt die Gerste schon in der Weiche oder doch bald nach dem Ausweichen, dann breitet man sie gleich dünner aus. Sie trocknet in den nächsten Stunden unter haufigerem „Widern" (Umschaufeln) gleichmäßig ab. Der Haufen heißt jetzt Trockenhaufen. Die Keimung hat jetzt schon eingesetzt; der Wurzelkeim durchbricht die Spitze und erscheint als weiße Spitze an der Außenseite des Korns. Der Haufen „bricht", „sticht", „äugelt" oder „spitzt". Er heißt jetzt Brechhaufen. Bald teilt sich die Wurzel in mehrere Keime, sie „gabelt". Dieses Stadium des Haufens ist sehr wichtig und erfordert große Aufmerksamkeit. Die Atmung und die chemische Tätigkeit im Korn setzt mit aller Macht ein, und die Temperatur steigt. Eine Erwarmung des Haufens ist jetzt unter allen Umstanden zu vermeiden, weil sonst die Abkühlung auf eine normale Temperatur sehr schwer fallt und eine naturliche kalte Haufenführung unmoglich ist. Die Temperatursteigerung muß durch rechtzeitiges Widern im Zaum gehalten werden. Bei der nun lebhaft vor sich gehenden Atmung verbrennt der aus der Starke gebildete Zucker zu Kohlensaure und Wasser, letzteres schlägt sich auf der kalten Außenseite des Korns flüssig nieder und bildet den sog. „Schweiß". Beim Widern verdunstet der Schweiß; dabei wird Kalte erzeugt. Darauf beruht die kühlende Wirkung des Widerns. Mit dem Schweiß muß man haushalten, man muß dem Korn Zeit lassen, den großten Teil davon aufzusaugen und dadurch den durch Verdunstung eintretenden Wasserverlust wieder auszugleichen. Bei richtiger Arbeit behalt das Korn auf diese Weise seinen ursprünglichen Wassergehalt fast ganz. An der Oberfläche trocknet der Haufen ab, damit das Keimgut nicht ungleich-

mäßig wird und sich in seinem Wassergehalt ausgleichen kann, wird der Haufen gemischt. Wenn nicht gleichzeitig geluftet und getrocknet werden soll, nimmt man diese Mischung nicht mit der Malzschaufel, sondern mit dem Malzpflug vor.

Im Stadium des ersten kräftigen Wachstums heißt der Haufen „Junghaufen". Er riecht jetzt nach frisch geschälten Gurken. Er wird, um Erwärmung zu vermeiden, noch weiter auseinandergezogen, noch dünner gelegt und teils mit der Schaufel luftig gewidert, teils mit dem Pflug bearbeitet. Das luftige Widern hat neben der Kuhlung auch noch den weiteren Zweck, die gebildete Kohlensaure aus dem Haufen zu vertreiben und an ihre Stelle Luft treten zu lassen, die in diesem Stadium noch notig ist. Bei dunn geführtem Haufen beträgt der Kohlensäuregehalt vor dem Widern etwa 4%, in den letzten Tagen nur etwa 1%. Bei dicker geführtem Haufen steigt der Kohlensäuregehalt auf 7—8% und bei langem Liegenlassen auf 15% und daruber. Man soll auch mit der Kohlensaure haushalten, sie bildet einen nutzlichen Regulator für die Atmungs- und Wachstumsvorgänge, die sie entsprechend verlangsamt.

Im letzten Junghaufenstadium heißt der Haufen „Wachshaufen". Tritt in diesem Stadium nur schwer Schweiß auf, bekommt der Haufen nur schwer „Arbeit", so deutet dies auf zu knappe Weiche oder zu große Verdunstung hin, und es ist der Zeitpunkt gekommen, wo mit „Spritzen" nachzuhelfen ist. Unmittelbar vor dem Widern wird mit der Gießkanne oder mittels eines Nebelapparates auf den Zentner Gerste etwa 0,25—0,5 *l* Wasser über den Haufen gespritzt und dann gewidert

Hat das Malz gegen Ende des Stadiums des „Wachshaufens" (Galopphaufens) noch nicht den gewünschten Auflosungsgrad oder will man es besonders weit auflösen, so läßt man den Haufen, nachdem man ihn vorher womöglich etwas „zusammengesetzt", d. h. in dickerer Schicht gelagert hat, einen Tag und länger liegen, ohne ihn zu widern Die Wurzeln treiben dann stark vor und wachsen ineinander, der Haufen „greift" („Greifhaufen"). Bei der Herstellung heller Malze soll man grundsatzlich nicht „greifen" lassen, nur im Notfalle, wenn anders keine genügende Lösung zu erzielen ist, kann man zu diesem Mittel greifen. Bei der Herstellung dunkler Malze vom Munchner Typus ist das „Greifenlassen" Regel Die Hauptwirkung ubt dabei die Temperaturerhöhung, die unter diesen Verhältnissen eintritt, die Enzyme arbeiten starker, es bildet sich mehr Zucker, der aber, da nicht gelüftet wird, nur zum Teil veratmet wird, sich vielmehr im Korn anhauft, was spater die Farbe- und Aromabildung auf der Darre begünstigt. Bei achttagiger Keimung ist meist der 6 Tag der passendste Zeitpunkt zum Greifenlassen Verfilzt der „Greifhaufen" sehr stark, so muß er vor dem Widern „klar gemacht", d h. mit dem Schaufelstiel oder der Schüttelgabel auseinandergearbeitet werden.

Wachstum und Schweißbildung lassen nun immer mehr nach, der Haufen ist „Althaufen" geworden. Widern ist nur mehr selten notig, er braucht nur noch gepflugt zu werden Die so weit gekeimte Gerste nennt man Grünmalz. Es wird entweder sofort auf die Darre gezogen oder noch 1—2 Tage auf dem „Schwelkboden" (Welkboden) gelagert, wo es noch etwas abtrocknet, auch noch etwas Nachlosung erfahrt.

Die Grünmalzbereitung in mechanisch-pneumatischen Keimapparaten

Die Tennenmälzerei, so sehr gut sie sonst geeignet ist zur Herstellung tadellosen Malzes, hat einige Nachteile: sie erfordert große Raumlichkeiten, die teuer sind und auf beschranktem Baugelande nicht zur Verfugung stehen, die Bearbeitung des Haufens muß, wo man es noch nicht zu mechanischen Wendeapparaten gebracht hat, von Hand geschehen, was reichlich Arbeitskrafte, geschultes Personal und stete Aufsicht erfordert. Die Tennenmälzerei ist, wenn man keine Tennen mit Kuhleinrichtung hat, auf die kuhlere Jahreszeit beschränkt. Diese Nachteile haften der mechanisch-pneumatischen Malzerei, die in Keimapparaten verschiedener Systeme

durchgeführt wird, nicht an. Es kommen hauptsächlich zwei Systeme in Betracht: das SALADINsche Kastensystem und die GALLANDsche Trommelmalzerei; neuerdings führt sich das Kohlensäurerast-Kastensystem mehr und mehr ein.

Bei den beiden ersten Systemen wird das Keimgut mechanisch gemischt, in der Kastenmälzerei durch Schrauben, beim Trommelsystem durch Umdrehen der Trommel. Gelüftet wird in der Weise, daß Luft durch das Keimgut geblasen wird, die die Kohlensäure entfernt und zwecks Verhütung des Austrocknens des Keimgutes mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Diese Art der Kühlung ist bei beiden Systemen ein Mangel. Das Malz liegt in viel dickeren Schichten als auf der Tenne, neigt also mehr zur Erwärmung und muß demgemäß öfter gekühlt werden. Dies geschieht durch häufigeres Einblasen von Luft. Die Luft durchströmt das Keimgut nicht gleichmäßig; infolgedessen sind ungleich größere Differenzen im Kohlensäure- und Feuchtigkeitsgehalt und auch besonders in der Temperatur zu konstatieren als auf der Tenne. Die Luft, die durch das Keimgut hindurchgeblasen wird, ist, da sie den Haufen kühlen soll, kälter als dieser Sie nimmt daher Wasser aus diesem auf und trocknet ihn aus. Das Arbeiten mit an Feuchtigkeit gesättigter Luft gleicht diesen Fehler nicht aus. Für die wirklich rationelle Durchführung der pneumatischen Mälzerei wäre eine Kühlung unabhängig von der Lüftung anzustreben.

Die Tenne gestattet eine viel größere Freiheit in der Haufenführung als Kasten und Trommel; man kann auf der Tenne den Eigenarten der Gersten und dem Charakter des zu erzeugenden Malzes viel mehr Rechnung tragen als in der pneumatischen Mälzerei Das pneumatische Grünmalz hat ein dem Praktiker weniger zusagendes Aussehen als das Tennengrünmalz. Die Wurzelkeime sind infolge der fortwährenden Lageveränderung des Malzes durch das Drehen der Trommel gerade und außerdem dünner als die Tennenkeime. Die Analyse, wie sie uns heute zu Gebote steht, läßt keine Unterschiede in den Malzen beider Erzeugungsarten nachweisen, doch sind solche voraussichtlich vorhanden. Die Praxis verhält sich bis auf den heutigen Tag immer noch ablehnend gegen die pneumatische Mälzerei.

Wesentlich verschieden von den bislang beschriebenen Einrichtungen und Verfahren ist die Einrichtung zur sog. Kohlensäurerastmälzerei, wie sie insbesondere von der Firma H KROPFF in Erfurt mit Erfolg in die Praxis eingeführt wurde.

Das Kohlensäurerastmälzverfahren entstammt einer Anregung von W. WINDISCH (*Wchschr. Brauerei* **1900**, 297) dahingehend, den Mälzvorgang in zwei Phasen zu zu zerlegen: die biologische und die chemische; in der ersten Phase soll die keimende Gerste leben, wachsen, atmen, Enzyme bilden, in der zweiten sollen unter möglichst weitgehendem Ausschluß der biologischen Vorgänge die gebildeten Enzyme ihre chemische Tätigkeit verrichten, die zur Auflösung des Kornes führen.

Nach dem Arbeitsverfahren von H KROPFF, Erfurt, kommt das auf der Tenne oder in Kasten normal gekeimte Grünmalz in die sog Lösungskasten, in denen es unter tunlichst weitgehender Ausschließung der Luft und Erhaltung der Kohlensäure seine endgültige Auflösung erfahrt. Die Lösungskasten sind luftdicht verschließbar Gelüftet wird nur zeitweilig und nur sehr wenig, nur so viel, daß das Korn gerade eben am Leben bleibt. Würde man das Leben durch absolute Luftentziehung ganz abtöten, so würden die Abbau- und Lösungsvorgänge in einer anderen Richtung verlaufen als beim gewöhnlichen Mälzprozeß („Autodigestion") und ein Malz liefern mit Eigenschaften, die dem Brauer nicht zusagen würden Diese Mälzungsarbeit hat verschiedene Vorzüge· die Einrichtung ist erheblich billiger als die Einrichtungen für alle anderen Mälzungsarten, sie nimmt erheblich weniger Raum ein, sie verursacht weniger Arbeit und erfordert weniger Arbeitspersonal, schließlich arbeitet sie mit erheblich geringerem Mälzungsschwand. Man kann auf diese Weise Malze für alle Bierarten erzeugen.

Die Beurteilung des Grünmalzes. Die Beschaffenheit des Grünmalzes hat sich nach dem Charakter des Bieres zu richten, das aus dem Malz herzustellen

ist. Böhmisches Bier erfordert Grünmalz mit kurzem Gewächs und knapper „Auflösung“; Dortmunder und Münchener Bier erfordern Grünmalz mit längerem Gewächs und weitergehender „Auflösung“.

Aus dem Aussehen der Wurzelkeime kann man einen Rückschluß ziehen auf die Arbeit des Malzens. Sind die Wurzelkeime lang und dünn, so deutet dies auf rasche Keimentwicklung und ungünstige Ernährung der Keime, verursacht durch zu warme Führung des Haufens, besonders in den ersten Keimtagen. Derartige Wurzelkeime bleiben nicht frisch, sondern welken vorzeitig ab und werden mißfarbig.

Die „Auflösung“ prüft man beim Grünmalz in der Weise, daß man das Korn mit den Fingernägeln zerteilt und das Innere der Hälften zwischen Daumen und Zeigefinger zerdrückt. Ein gut „gelöstes“ Korn muß dabei bis in die Spitze gleichmäßig zerreiblich sein, weniger weit gelöste Malze weisen dagegen im Spitzenende Teile auf, die sich nicht mehlig zerreiben lassen, sondern noch härtlich und zähe sind. Die „Auflösung“ soll „trocken“ sein, d. h. der Korninhalt soll sich leicht und trocken zerreiben lassen; er kann aber auch grießig, teigig oder schmierig sein, man spricht dann von „grießiger“, „teigiger“ oder „schmieriger“ Auflösung. Die grießige Auflösung darf wohl bei absichtlich kürzer geführten Malzen vorkommen; die Darrmalze aus diesen Grünmalzen sind dann weniger mürb, sondern mehr hart. Eine „schmierige“ Auflösung soll nie vorkommen, sie deutet stets auf Fehler beim Weichen oder Malzen, sei es, daß man das Korn in der Weiche überweicht oder auf der Tenne zu viel gespritzt hat.

Das Grünmalz soll frisch riechen, niemals muffig, unangenehm. Im letzeren Falle entstammt es entweder dumpfiger Gerste, die in der Weiche obendrein auch unsachgemäß behandelt wurde, oder aber das Grünmalz war auf der Tenne von Schimmel und anderen Organismen befallen, was sich äußerlich ebenfalls meist kundgibt. Derartige Grünmalze geben unter allen Umständen mangelhaftes Malz und mangelhaftes Bier. Sie färben auch auf der Darre leichter dunkel und müssen niedriger abgedarrt werden.

4. Das Darren des Malzes.

Das Grünmalz ist keine Lager- und Dauerware, es ist auch keine Brauware. Es muß erst der Einwirkung künstlicher Wärme unterworfen werden, um für die Lagerung und Aufbewahrung tauglich zu werden und die Eigenschaften anzunehmen, die es zur Herstellung unserer modernen Biere benötigt. Das Erwärmen und Trocknen des Grünmalzes beginnt mit niedrigen und endigt mit hohen Temperaturen, bei denen das Malz trocken, spröde, „dorr“, wird. Der Vorgang heißt Darren. Er zerfällt in zwei Hauptoperationen, das eigentliche Trocknen und das Rösten. Das fertige Produkt heißt Darrmalz oder kurzweg Malz. Beim Darren wird das Malz physikalisch und chemisch sehr weitgehend verändert. Die physikalischen Veränderungen betreffen den Wassergehalt, das Volumen, den Geschmack, den Geruch und die Farbe des Malzes.

Das Grünmalz kommt mit 40—45% Wasser auf die Darre und verläßt sie, je nach der Art des Malzes, mit 1,0—3%. Hand in Hand damit geht eine Volumveränderung des Malzes, die abhängig ist von der Beschaffenheit des Grünmalzes, der Intensität und Methode der Trocknung. Die weitgehend gelösten Malze blähen sich beim Darren mehr auf als die weniger gelösten, die mehr zusammenschrumpfen. Je langsamer das Malz getrocknet wird und je höher es abgedarrt wurde, umso geringer ist das Volumen. Das Volumen des Malzes ist stets größer als das der entsprechenden Gerste; beide verhalten sich im Mittel wie etwa 1,3:1. Geruch und Geschmack des Malzes werden ebenfalls durch das Darren wesentlich verändert. Das Grünmalz riecht und schmeckt roh, „grün“, das gedarrte Malz angenehm aromatisch, das helle Malz weniger, das dunkle Malz mehr. Die Farbe des Malzes wird durch das Darren je nach der Führung des Darrprozesses mehr oder weniger dunkel. Diese physikalischen Veränderungen sind begleitet und zum Teil bedingt durch eine ganze Reihe von chemischen Vorgängen, die sich während des Darrens abspielen. In den Anfangsstadien des Darrens schreiten bei den relativ niedrigen Temperaturen und dem hohen Wassergehalt des Grünmalzes noch Wachstum und Auflösung weiter, am wenigsten bei den Malzen vom böhmischen Typus, erheblich bei Dortmunder und Münchener Malz. Der Blattkeim rückt noch etwas vor, und die Enzyme verrichten noch weiter die Arbeit, die sie auf der Tenne durchgeführt haben. Es wird in den noch nicht gelösten Teilen des Endosperms noch Zellstoff gelöst (Cytase), Stärke verzuckert (Diastase), Rohrzucker invertiert

(Invertase), Eiweißstoffe abgebaut (Peptase), Fett gespalten (Lipase). Bei etwas höheren Temperaturen (45°) spielen sich dann eine Reihe von Vorgängen umgekehrter Art ab, Reversionsvorgänge. Invertzucker wird wieder in Rohrzucker oder gar wieder in Stärke zurückverwandelt, vergärbare Zucker gehen wieder in unvergärbare Polysaccharide über. Im Darrmalz ist daher stets mehr Rohrzucker als im Grünmalz, das einen größeren Anteil an Invertzucker enthält. Auch die Eiweißstoffe erfahren beim Darren wiederum einen Aufbau zu höher molekularen Formen. Das koagulierbare Eiweiß wird später, wenn die genügend hohe Temperatur erreicht ist, zum Teil koaguliert und damit in eine dauernd unlösliche Form übergeführt. Diese Ausscheidung eines Teiles des Eiweißes als unlosliches Eiweiß hängt ab von der Hohe der Darrtemperatur; je höher die Malze abgedarrt werden, umso mehr Eiweiß wird im Korn koaguliert, umso ärmer an koagulierbarem Eiweiß sind die daraus hergestellten wässerigen Auszüge oder Würzen.

Die chemischen Umwandlungen sind teils solche, die sich unter Mitwirkung von Enzymen, teils solche, die sich ohne diese vollziehen. Um die enzymatischen Vorgänge auszulösen, müssen gewisse Temperaturen und Wassergehalte zusammenfallen. Der Verlauf der enzymatischen Vorgänge ist maßgebend für die Röstwirkung der Abdarrtemperaturen. Auch die Enzyme des Grünmalzes werden durch das Darren sehr weitgehend verändert Das Stärke verflussigende Enzym verträgt die höheren Darrtemperaturen relativ gut, obwohl es auch erheblich geschwächt wird. Viel empfindlicher gegen die Darrtemperaturen ist die Stärke verzuckernde Diastase, die trotz des geringen Wassergehaltes, den das Malz beim Darren bei hohen Temperaturen noch besitzt, in ihrer Wirkung eine starke Einbuße erleidet. Mit steigenden Darrtemperaturen verzuckert das Malz schwerer, der Maltosegehalt der Würzen nimmt ab, der Dextringehalt zu, die Vergärungsfähigkeit der Würzen (der Endvergärungsgrad) wird herabgedrückt. Die Eiweiß abbauenden Enzyme werden ebenfalls durch das Darren erheblich geschwächt, sehr stark sicher das eiweißlösende Enzym. Das zellstofflösende Enzym, die Cytase, die in der Hauptsache die Veränderungen im keimenden Malzkorn bewirkt, welche zur sog. „Auflösung“ führen, wird bereits bei mittleren Temperaturen vollstandig vernichtet

Steigt die Darrtemperatur genügend hoch und nimmt der Wassergehalt des Malzes dementsprechend ab, so tritt in einem gegebenen Augenblick die „Wärmestarre“ ein; es horen dann alle die Vorgänge auf, die mit dem Leben des Kornes zusammenhängen; es spielen sich dann nur noch rein chemische Vorgänge ab, die beim Abdarren in der Hauptsache ihren Ausdruck finden in der Bildung von aromatischen und gefarbten Stoffen im Malzkorn. Die Farbbildung im Malz beim Abdarren kommt zu stande durch das Zusammenwirken von Zucker mit Aminosauren. Ein Gemisch aus diesen beiden Komponenten geht bei etwa 50° Zwischenverbindungen ein, die sich bei hoheren Temperaturen unter Kohlensaureentwicklung leicht braunen unter Bildung von Melanoidinen Die Zucker allein bedürfen zu ihrer Braunung erheblich hoherer Temperaturen. Bei noch hoheren Temperaturen wird das zarte Aroma zum Rostaroma; an der Bildung dieses Aromas sind die Eiweißstoffe in erster Linie beteiligt Besonders stark ist das Aroma ausgebildet bei den dunklen Malzen vom Munchener Typus Aber auch bei hellen Malzen soll man auf Aroma nicht verzichten, da dieses den Geschmack des Bieres in günstiger Weise beeinflußt.

Es ist beim Darren sehr wichtig, daß vor der Erreichung der Rösttemperaturen diejenigen Stoffe, die an der Farb- und Aromabildung beteiligt sind, in genügender Menge vorgebildet sind Nur dann kann man bei relativ nicht allzu hohen Temperaturen Farbe und Aroma erzeugen. Muß man zur Erzielung eines genügend hohen Farbentones übermaßig hohe Temperaturen anwenden, so erhalt man keine rostig-aromatischen, sondern röstig-brenzliche, also schlechte Malze. Die Stoffe, die sich dabei bilden, nennt man Assamar, zu deutsch „Röstbitter“, die, wie schon

der Name sagt, einen bitteren Geschmack besitzen, den sie auch dem Bier mitteilen unter Verschlechterung seines Geschmacks.

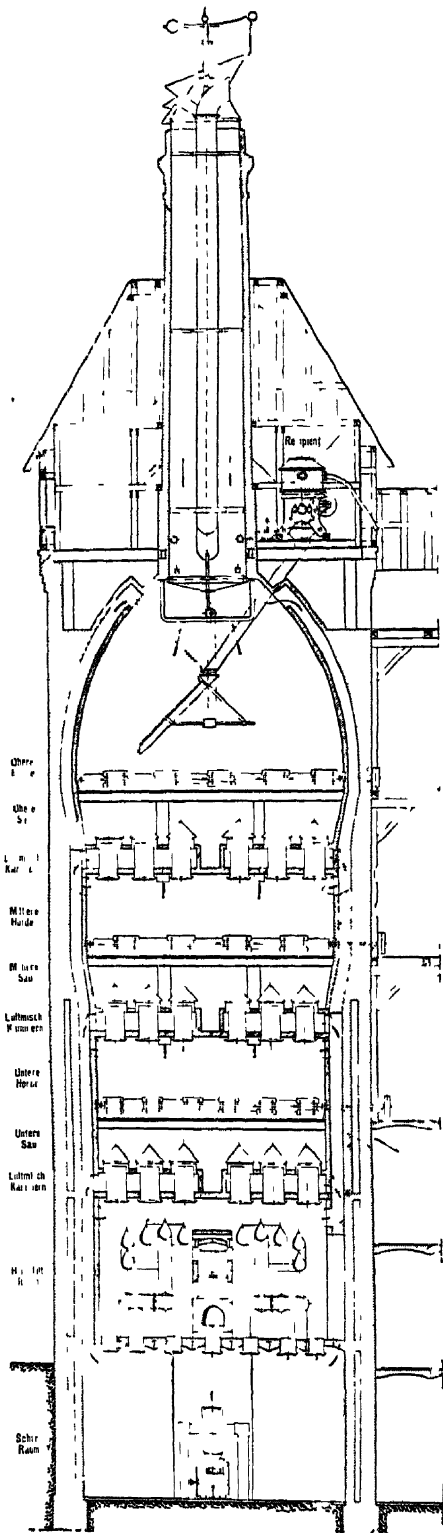
Der „Säuregehalt“ des Malzes nimmt während des Darrens zu; es mögen dabei die aus den Fetten abgespaltenen Fettsäuren in Frage kommen; sicher aber sind daran auch die Phosphate beteiligt, die sich zum Teil in unlösliche dreibasische Erdphosphate und saure Phosphate spalten. Beim Rösten des Zuckers bilden sich ebenfalls Stoffe saurer Natur, die jedenfalls zu der Gruppe der Humussäuren gehören. Dunkles Malz hat einen höheren „Säuregehalt“, d. h. Gehalt an sauer reagierenden Stoffen, als helles Malz.

Abb 121 BRUNE-Darre

Die Einrichtung, die man zum Darren des Malzes benutzt, nennt man **Darre**. Da es sich beim Darren nicht um die Einwirkung beliebig rasch zu steigernder Temperaturen handelt, sondern um eine allmähliche Steigerung derselben und um die zweckentsprechende Entfernung der feuchten Luft, so muß die Darre durch zweckentsprechende Konstruktion der Heizung und Ventilationseinrichtung diesen Anforderungen Rechnung tragen. Außerdem muß eine gute Darre Malz von dem gewünschten Charakter mit einem möglichst geringen Aufwand von Brennmaterial zu erzeugen gestatten

Früher war die Bauart der Darren überaus mannigfaltig Heute benutzt man in der Brauerei hauptsächlich sog Hordendarren, und in der Neuzeit wendet man sein Interesse immer mehr den Dreihordendarren zu (Abb 121) Die Hordendarre ist in der Regel ein turmartiger Bau von meist quadratischem oder rechteckigem Querschnitt, sie zerfällt in die eigentlichen Darrhorden und die Heizvorrichtung mit den erforderlichen Kanälen zur Regelung des Luftzuges und der Darrtemperaturen Die Horden als Tragflächen des zu darrenden Malzes bestehen in der Regel aus rund oder konisch gepreßten Drähten, welche in kurzen Abständen um Eisenstangen gewunden sind und gleichmäßig enge Zwischenräume bilden, durch welche die Heizgase bzw die Heizluft hindurchstreichen kann Die Beheizung der Darre ist meist indirekt Die Heizgase gehen von der Feuerung durch schlangenförmig gewundene, horizontal gelagerte Blechrohre in den Abzugsschlot; an den so geheizten Blechrohren streicht die zu erwärmende Luft vorbei und zieht nach Durchdringung der Malzschichten durch den Abzugsschlot fort Der Raum, in welchem die Heizkörper liegen und die Erwärmung der Luft erfolgt, heißt allgemein die „Sau“ Darunter befindet sich der Schürraum

Die Dreihordendarren ermöglichen eine Verringerung des Brennstoffverbrauchs und eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit gegenüber den Zweihordendarren Die Anordnung der Horden erfolgt in der zweckmäßigsten Weise so, daß sämtliche drei Horden absolut unabhängig voneinander in bezug auf Ventilation und Temperatur sind (BRUNE-Darre)

Die Arbeitsweise auf der Darre ist nun verschieden, je nachdem man helles Malz vom Pilsener Typus oder dunkles Malz vom Münchener Typus oder ein zwischen diesen beiden Typen liegendes Malz herstellen will Selbstverständlich bedingt den Charakter des Malzes, ob es hell oder dunkel wird, die Höhe der Abdarrtemperatur Grundlegend aber für die Vorgänge, die sich beim Abdarren abspielen, sind die Bedingungen, unter denen das Malz auf der oberen Horde geführt wird. Als allgemeine Regel hat

zu gelten, daß bei der Herstellung von hellem Malz dem Grünmalz bei niedriger Temperatur rasch der größte Teil des Wassers entzogen wird, damit es nur in beschränktem Maße zur Entstehung von farb- und aromabildenden Stoffen kommen kann und das Malz schon gut ausgetrocknet ist, wenn es den höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Ist dagegen dunkles aromatisches Malz zu erzeugen, so darf das Trocknen nicht zu rasch erfolgen; vielmehr muß man dafür Sorge tragen, daß das Malz bei mittleren Temperaturen noch eine genügende Menge Wasser (25—30%) enthält, damit die Enzyme ihre verzuckernde und eiweißabbauende Wirkung entfalten, also diejenigen Stoffe bilden können, die dann später bei den höheren Abdarrtemperaturen Farbe und Aroma bilden.

Im allgemeinen sind beim Darren folgende Punkte, die die Eigenschaften des Malzes beeinflussen, zu berücksichtigen:

a) Die Höhe der Schicht, in der das Grünmalz auf der oberen Horde aufzutragen ist. Die Höhe dieser Schicht, von der die Schnelligkeit des Trocknens mit abhängt, richtet sich nach dem Wassergehalt des Grünmalzes, nach dem Charakter des zu erzeugenden Darrmalzes und nach dem Luftzuge der Darre. Das Grünmalz ist bei der Erzeugung des hellen Malzes niedrig (12—16 *cm*), bei der Erzeugung dunklen Malzes hoch aufzutragen (20—30 *cm*).

b) Die Temperatursteigerung; diese hat langsam zu erfolgen, in der Weise, daß die Hauptmenge des Wassers bis zu der Erreichung einer Temperatur von 50° das Malz verlassen hat Das Trocknen des Malzes bei niedriger Temperatur erfordert eine gewisse Zeit, die man nicht beliebig abkürzen darf. Ist, wie bei der Herstellung hellen Malzes, eine möglichst schnelle Entwässerung des Malzes notwendig, so hat man die Wasserentziehung durch kraftige Ventilation zu unterstützen. Bei der Herstellung von Münchener Malz, bei der die Wasserentziehung langsam vor sich gehen soll, muß man die Ventilation auf ein geringes Maß beschränken. Wird die Temperatur zu rasch gesteigert, so wird das diastatische Enzym zerstört; die Peptase peptonisiert besonders bei eiweißreichen Gersten die Reserveeiweißstoffe. Ferner werden die noch im Grünmalz vorhandenen, aus Hemicellulose bestehenden Häute der Endospermzellen in eine gummöse Substanz übergeführt. Diese, sowie die verflüssigten Eiweißstoffe, breiten sich im Malzkorn aus und verhärten dann bei den hoheren Temperaturen zu einer glasigen Masse; man erhält Glasmalz. Dieses ist immer das Produkt fehlerhaften Darrens. Von dem Glasmalz verschieden ist das Hartmalz, das zumeist aus ungekeimten, also hart gebliebenen Gerstenkornern besteht.

c) Die Darrdauer. Darunter versteht man die Zeit, die das Malz vom Auftragen bis zum Abraumen auf der Darre verbringt. Bei Zweihordendarren arbeitet man für helles Malz mit einer 2×12stündigen, für dunkles Malz mit einer 2×24stündigen Darrdauer Bei den Dreihordendarren darrt man helle und dunkle Malze in 3×12stündiger Darrdauer ab.

d) Die Abdarrtemperatur Diese ist neben der Darrdauer ausschlaggebend fur den Charakter des zu erzeugenden Malzes. Sie wird gegen Ende der Darrperiode erreicht Je nach der Art des herzustellenden Malzes ist sie verschieden hoch Helles Malz soll man so hoch abdarren, wie es die Farbe des Malzes zulaßt Man geht heutzutage auf guten Dreihordendarren, z B. auf der BRUNE-Darre, bis zu 90°, im Malze gemessen Münchener Malz muß man so hoch abdarren, daß der gewünschte Farbton erreicht wird; man erreicht dabei Temperaturen bis zu 110°. Je länger man die Abdarrtemperatur einhalten kann, umso besser ist es

Während des Verweilens auf der Darre muß das Malz ofters gewendet („umgeschlagen") werden. Dies wird entweder von Hand oder mechanisch mittels Darrwender bewirkt Die Art und Weise der Temperatursteigerung im Darraum und die Abdarrtemperatur, ebenso die Haufigkeit des Wendens legt man in einer sog Darrordnung nieder, an die sich der Darrheizer und der Darrarbeiter zu halten

hat. Um eine stetige Kontrolle über die Temperatursteigerung zu haben, benutzt man selbstregistrierende Thermometer, die die Temperaturen, welche in den einzelnen Horden herrschen, auf einen Schreibapparat übertragen. Der Kohlenverbrauch beträgt in guten Dreihordendarren bei der Herstellung von hellem Malz 7—8 *kg*, bei der Herstellung von dunklem Malz 8—9 *kg* guter Steinkohle pro 100 *kg* Malz.

Während des Darrens trennen sich die trocknen Wurzelkeime zum größten Teil vom Malz; sie fallen durch die Horden hindurch in die „Sau", werden dort gesammelt und später als Viehfutter oder als Maischmaterial an Preßhefefabriken verkauft.

e) Der Mälzungsschwand Die Überführung der Gerste in Malz ist mit erheblichen Verlusten verknüpft. Aus 100 *kg* Gerste erhält man durchschnittlich 77—80 *kg* Darrmalz Der Schwand setzt sich zusammen aus dem Weichverlust, dem Wasserverlust, dem Keimverlust und dem durch die Atmung bedingten Verlust. Der Weichverlust beträgt etwa 0,5%. Der Wasserverlust richtet sich nach dem Wassergehalt der vermälzten Gerste (12—16%) und dem Wassergehalt des von der Darre abgeräumten Malzes (0,5—4%). Der Keimverlust beträgt durchschnittlich je nach der Länge des Gewächses 3—4%, während der Atmungsverlust etwa 4—6% beträgt. Bei der Beurteilung des Mälzungsschwandes, den man auf das zulässig geringste Maß zu verringern bestrebt ist, macht man sich am besten von dem an sich belanglosen und sehr schwankenden Wasserverlust unabhängig, indem man ihn als Trockenmälzungsschwand bestimmt, d. h. feststellt, wieviel wasserfreies Malz aus dem Zentner wasserfreier Gerste erhalten wurde. Aus 100 *kg* Gerste mit einem Durchschnittswassergehalt von 14% erhält man 78—80 *kg* helles Malz mit 4% Wasser bzw. 75—76 *kg* dunkles Malz mit 2% Wasser, entsprechend Trockenausbeuten von 88—90% bzw. 85—87%

f) Die Reinigung und Aufbewahrung des Malzes. Das Malz, das die Darre verläßt, enthält noch einen Teil anhaftender Wurzelkeime und noch andere Verunreinigungen (Staub, lose Hülsen). Zum Zwecke der Reinigung wird es einer Malzputz- und Entkeimungsmaschine zugeführt (Abb. 122), die einen rotierenden Siebzylinder enthält, in welchem durch die gegenseitige Reibung die Wurzelkeime von dem Malz entfernt werden Der Staub wird durch einen Aspirator abgesaugt Das Malz verläßt den Apparat am tiefer liegenden Ende des Zylinders und wird mittels Transportschnecken auf die Malzboden bzw. in dicht schließende Malzsilos befördert, in denen es bis zum Verbrauen einige Zeit lagert.

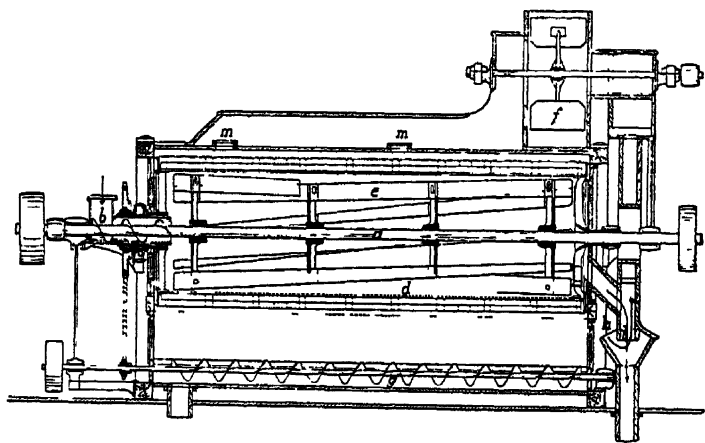



Abb 122 Malzputz- und Entkeimungsmaschine von Gebr Seck, Dresden
a Welle mit Antrieb, *b* Zuführungsschnecke für das Malz, *d* Siebzylinder; *e* Stahlschläger des Flügelwerkes; *f* Exhaustor, *g* Transportschnecke, *h* Auslauf für entkeimtes Malz und Einstromöffnung für die Luft, *m* Schieber

Herstellung von Farbmalz. Die Farbe des Münchener Bieres und anderer dunkler Biere kann mit dem Darrmalz allein nicht gegeben werden, man mußte sonst das Malz so hoch abdarren, daß es in seiner Qualität stark geschädigt würde; der Geschmack des Bieres aus solchem Malz wäre kein lieblich malzaromatischer, sondern ein unangenehm brenzlich-bitterer. Die fehlende Farbe gibt man durch Verwendung von Farbmalz, das in folgender Weise hergestellt wird.

a) Gewöhnliches Malz wird in Kugelbrennern unter fortwährendem Umdrehen geröstet, bis es die gewünschte Farbe hat. Das auf diese Weise hergestellte Farbmalz ist das gewöhnlichste und unedelste

b) Fertiges Malz von der Darre wird dachförmig aufgesetzt; durch den First zieht man eine Rinne, in die man auf 100 *kg* Darrmalz 2—3 *l* Wasser gibt. Das Malz wird dann tüchtig durchgeschaufelt und das Verfahren nach je 4^h noch 2mal wiederholt. Nach 12^h gibt man das Malz in die Rosttrommel.

c) Man gibt das Malz in Wasser von etwa 70°, indem man es bei dieser Temperatur 12^h beläßt; es erfährt dabei eine innere Verzuckerung. Das geweichte Malz wird in die Rösttrommel gebracht, zunächst nicht allzu langsam erhitzt und schließlich bei hoherer Temperatur geröstet.

Gutes Farbmalz soll dunkelbraun bis schwarz gefärbt, aber nicht verkohlt sein; der Geschmack soll nicht brenzlich und kratzig, sondern immer noch etwas malzig sein; es soll eine bedeutende Färbekraft besitzen und dem Bier keinen unangenehmen Beigeschmack erteilen. Der Stoffverlust bei der Herstellung von Farbmalz ist recht groß; 100 *kg* Darrmalz geben nur etwa 80 *kg* Farbmalz. Gutes Farbmalz gibt noch bis zu 60% Extrakt und in diesem 15—20% Rohmaltose.

Unter Caramelmalz (Krystallmalz, Ambramalz) versteht man ein Farbmalz, dessen Hülsen strohgelb bis bernsteingelb sind, dessen Mehlkörper jedoch dunkelbraun und glasig ist. Es wird hergestellt, indem Grünmalz oder stark durchfeuchtetes Darrmalz bei 60—70° 1—2^h einer inneren Verzuckerung unterzogen und dann auf 110° erhitzt wird. Statt in der Rösttrommel kann man das Malz auch in einem Druckgefaß mit Dampf von 1—$1^1/_2$ *Atm.* erhitzen.

Sowohl Farb- als Caramelmalz verzuckern nicht mehr aus sich, besonders letzteres ist sehr hart und glasig und muß zwecks guter Ausbeutung sehr fein geschroten und am besten gekocht werden. Caramelmalz hat nur eine geringe Farbekraft und kann Farbmalz nicht ersetzen; es findet nur Verwendung, um den damit hergestellten Bieren einen volleren Geschmack zu verleihen. Farb- und Caramelmalz enthalten ein Rostprodukt, Maltol genannt, das mit Eisenchlorid Violettfärbung, also die gleiche Reaktion gibt wie die Salicylsäure, deren Zusatz zum Bier bekanntlich verboten ist Das ist bei der Untersuchung von Bieren, die unter Mitverwendung von Farb- oder Caramelmalz hergestellt wurden, zu beachten

II. Die Gewinnung der Würze oder das Brauen im engeren Sinne.

1. Das Schroten des Malzes

Die Wurze wird durch Extrahieren des Malzes mit Wasser nach bestimmten Regeln gewonnen Um die Extraktion möglichst rasch und vollkommen durchfuhren zu konnen, muß das Malz zunächst zerkleinert, geschroten werden Das geschieht mittels eigens zu diesem Zwecke gebauter Malzschrotmuhlen. Vor dem Schroten wird das Malz nochmals auf einer Putz- und Poliermaschine grundlich gereinigt.

Die Beschaffenheit des Malzschrotes ist von ausschlaggebender Bedeutung für den Verlauf des Lauterprozesses (Trennung der Wurze von den Trebern) und die aus dem Malz zu gewinnende Extraktausbeute Grobe Schrote geben weniger Extrakt in Losung, lautern aber gut, lassen also den gelosten Extrakt leicht gewinnen, feine Schrote losen sich beim Maischen weitgehender auf, erschweren aber in vielen Fallen das Lautern und bedingen dadurch wiederum Extraktverluste Maßgebend für die Güte des Schrotes ist die Beschaffenheit der Hülsen und die Menge des im Schrot enthaltenen Mehles. Die Hülsen sollen sauber vom Endosperm entleert, aber nicht zu sehr zertrummert sein, weil sich sonst die Treber im Lauterbottich zu dicht lagern, was das Läutern erschwert; der Mehlanteil soll nicht zu hoch sein, weil dadurch die Teigschicht, die sich beim Läutern auf den Trebern ablagert, ungebuhrlich

vermehrt wird, den Durchgang der Würze erschwert und das Läutern verzögert, was meistens mit Ausbeuteverlusten verbunden ist. Im Interesse der Ausbeute liegt es ferner, daß das Schrot arm ist an Grobgrieß, der sich nur schwer löst, insbesondere soll den Hülsen kein Grobgrieß anhaften; denn meistens entstammt dieser gerade den am wenigsten gelösten Anteilen des Malzes.

Ein gutes Schrot soll also enthalten einen dem Spelzengehalt des Malzes annähernd entsprechenden Anteil längsgerissener, sauber ausgemahlener Hülsen, keinen Grobgrieß, sondern in der Hauptsache Feingrieß und möglichst wenig Feinmehl, vor allem wenig Pudermehl. Zur Prüfung des Schrotes auf seine Zusammensetzung zerlegt man es durch einen Siebsatz in mehrere Anteile, die in ihrer prozentischen Menge bestimmt werden. Ein obigen Vorschriften entsprechendes Schrot ist nur auf einer Sechswalzenmühle mit 3 Mahldurchgängen herzustellen. Die Arbeitsweise auf einer solchen Mühle, wie sie die MÜHLENBAUANSTALT VORM. GEBR. SECK in Dresden (Abb. 123) auf den Markt bringt, gestaltet sich folgendermaßen:

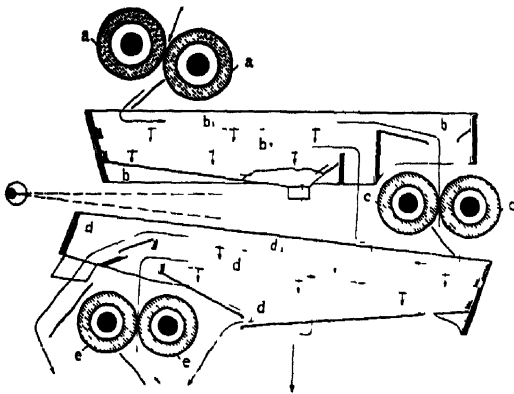



Abb. 123. Sechswalzenmühle

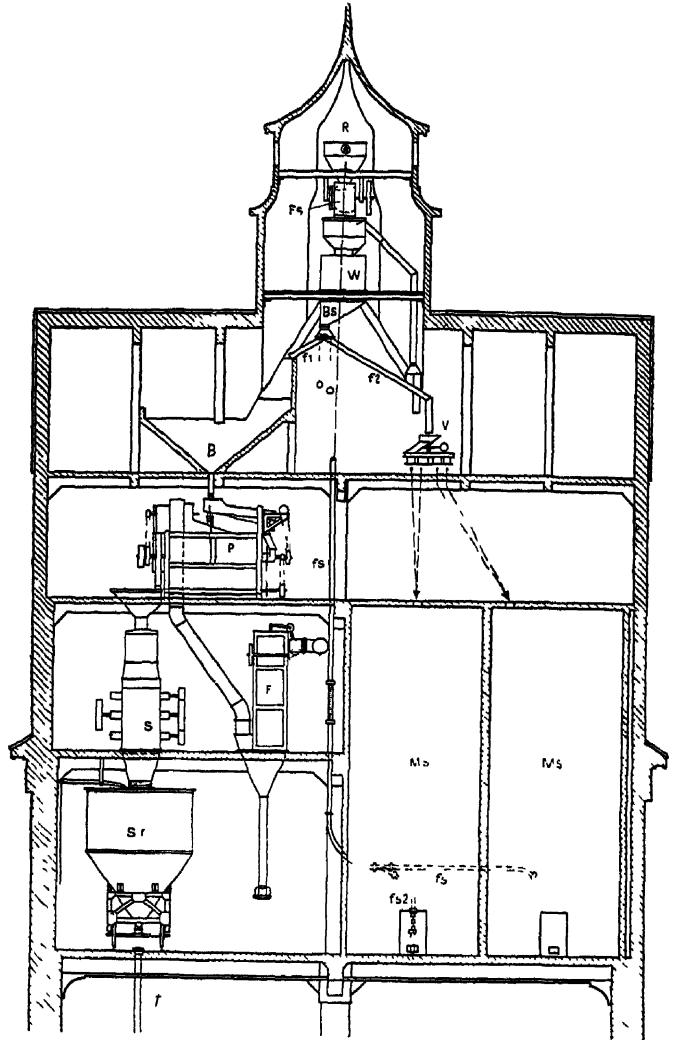



Abb. 124. Mühlenanlage der MASCHINENBAUANSTALT VORM. GEBR. SECK, Dresden

Die ganzen Malzkörner fallen auf das erste Walzenpaar *a a*, das zum besseren Greifen der Körner schwach geriffelt ist. Hier wird das Malz grob vorgebrochen. Das grobe Schrot fällt auf das obere Sieb b_1 des Schüttelsiebes *b*. Durch die Maschen des Siebes b_1 fallen Mehl und Grieße hindurch auf das Sieb b_2, auf dem sie getrennt werden. Das Mehl, das sog. Primärmehl, wird sofort durch seitliche Kanäle aus der Mühle abgeführt nach dem Schrotkasten, während die Grieße das Sieb d_2 passieren, von dort auf die geriffelten Walzen *e e* gehen und hier zu Feingrieß gemahlen werden. Aus dem Sieb b_1 verbleiben die groben Hülsen mit anhaftendem Endosperm und harten Spitzen, sie gehen auf die Walzen *c c* und werden dort zerkleinert und ausgemahlen. Das Mahlprodukt fällt auf das obere Sieb d_1 des zweiten Schüttelsiebes *d*. Auf dem Sieb bleiben die ausgemahlenen Hülsen, die durch einen besonderen Ausgang dem Schrotkasten zugeführt werden. Das ausgesiebte Produkt, ein Gemisch von Mehl und Grießen, fällt auf das Sieb d_2 zu den von dem Walzenpaar *a a* kommenden Grießen, Feingrieße und Mehl werden ausgesiebt, die Grobgrieße gehen auf das Walzenpaar *e e* und werden dort in Feingrieße verwandelt. Die Mühle liefert also zum Schluß Primärmehl, Feingrieße und Sekundärmehl, Hülsen.

Der Schrotkasten, der die Mahlprodukte aufnimmt, ist am besten 3teilig, um die einzelnen Schrotprodukte getrennt aufnehmen zu können. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, die einzelnen Schrotanteile je nach Wunsch und Bedarf beim Maischen getrennt zu verarbeiten. Der Schrotkasten steht auf Schienen und kann auf ihnen zum Schüttrohr gefahren werden, durch das das Schrot als Ganzes oder, in einzelne Sortenanteile getrennt, zum Maischgefäß abgelassen werden kann.

Auf der Schrotmühle ist eine automatische Wage angebracht, die unter steuerlichem Verschluß steht und die Gewichtsmenge des zur Verschrotung gelangenden Malzes feststellt. Die Kenntnis der zur Verarbeitung gelangenden Malzmenge ist nötig sowohl für die Zwecke der Bierbesteuerung als auch für die Ermittlung der aus dem Malze erzielten Extraktausbeuten.

Eine Mühlenanlage mit pneumatischem Malztransport, wie sie die MASCHINENBAUANSTALT VORM. GEBR. SECK in Dresden baut, ist in Abb. 124 dargestellt.

Das gedarrte Malz lagert in den Malzsilos *Ms*; von hier wird es mittels Luft durch die Leitungen fs_1 und fs_2 zur Hauptleitung *fs* und durch diese nach dem Malzbehälter *R* gesaugt; von hier aus wird es durch automatisch bewegte Klappen nach dem Schüttelsieb *W* und von da nach dem Rumpf *Bs* befördert. Von hier aus geht es nach dem Sammelrumpf *B* und fällt dann weiter auf die Entkeim- und Poliermaschine *P*. Von dieser wandert das Malz direkt auf die Schrotmühle *S*. Das Malzschrot fällt in den fahrbaren Schrotrumpf *Sr* und aus diesem durch das Rohr *f* direkt in das Maischgefäß im Sudhaus. *F* ist ein Filter und *V* ein Verteiler.

2. *Der Sudprozeß.*

Dieser umfaßt alle im Sudhaus vor sich gehenden Arbeiten: den Maischprozeß, das Abläutern und das Würzekochen.

Die Sudhauseinrichtung. Um die Sudhausarbeiten durchzuführen, bedarf es besonderer Einrichtungen zum Maischen, zum Maischekochen, zum Abläutern

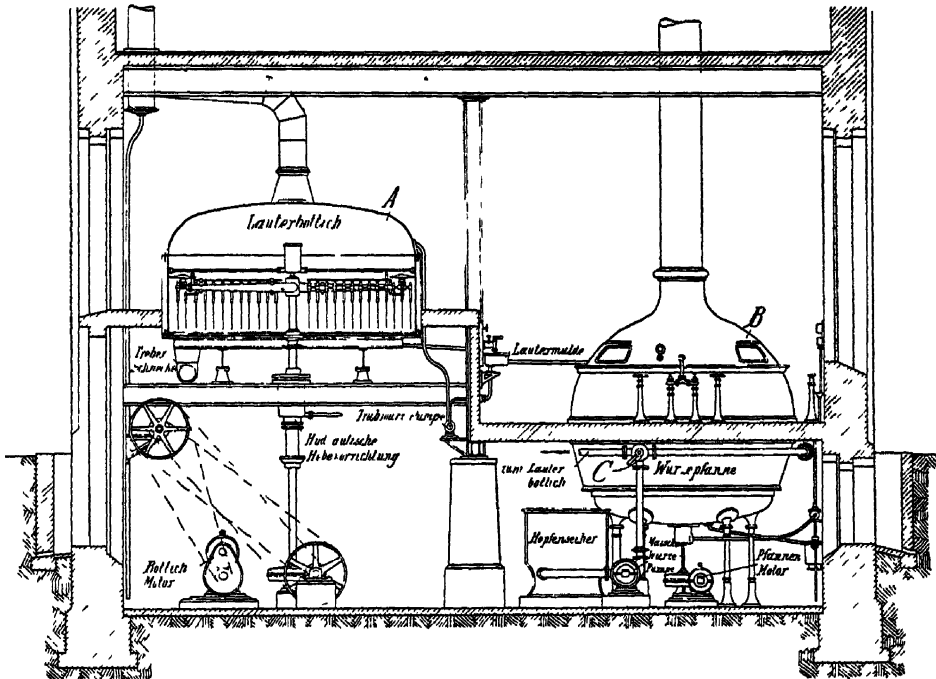



Abb. 125. Einfaches Sudwerk.

und zum Würzekochen. Früher bestand eine Sudhauseinrichtung aus einem Maischbottich, einem Läuterbottich, einer Maischpfanne und einer Würzpfanne. Heutzutage geht man in fortschrittlichen Brauereien immer mehr dazu über, den Läuterbottich durch ein Maischefilter zu ersetzen und im übrigen nur Pfannen zu benutzen, in denen gleichermaßen gemaischt und Maische und Würze gekocht werden kann.

Maischen heißt mischen, die Pfannen, in denen gemaischt und gekocht wird, müssen mit einem intensiv mischenden Rührwerk ausgestattet sein, sie werden jetzt allgemein mit Propellerrührwerken ausgerüstet. Geheizt werden die Pfannen zumeist mit Dampf, doch bestehen auch heute noch zahlreiche Anlagen, die mit direktem Feuer anwärmen und kochen.

Zur Gewinnung der Würze aus der Maische nach beendigtem Maischverfahren benutzt man entweder den Läuterbottich oder das Maischefilter. Der Läuterbottich ist ausgerüstet mit einem Seih- oder Läuterboden, der Läuterbatterie, bestehend aus Läuterrohren und Läuterhähnen und der Sammelmulde (Grand), der Trübwürzepumpe, der Anschwänzvorrichtung und einer Auflocker- und Austrebermaschine

Der Läuterboden, auch Senkboden genannt, besteht aus einzelnen, etwa 4—5 *mm* dicken, fein gelochten oder geschlitzten Platten, meistens aus Bronze, die dicht aneinandergepaßt sein müssen, damit keine festen Anteile der Maische (Treber) durch die Fugen gehen. Auf dem Senkboden bleiben die Treber zurück, durch seine Öffnungen fließt die klare Würze ab. Der Senkboden ruht auf kleinen Füßchen, so daß zwischen ihm und dem Bottichboden ein Zwischenraum bleibt, durch den die Würze abziehen kann. Die Läuterrohre werden auf dem Bottichboden so verteilt, daß jedem einzelnen Rohr ein gleich großer Wirkungskreis zufällt; sie gehen mit geringerem Gefälle durch die Läuterhähne nach der Sammelmulde, aus der die Würze nach der Würzepfanne abfließt, um hier mit Hopfen gekocht zu werden. Zur Aufbringung des zum Auslaugen der Treber nötigen heißen Wassers dient oft ein „Drehkreuz", d. h. ein mit zahlreichen Löchern versehenes drehbares Rohr, das durch den Druck des einfließenden Wassers in Rotation versetzt wird. In neuerer Zeit verzichtet man auf das Drehkreuz und führt das heiße Wasser durch eine Schlauchleitung auf ein tellerartiges Gefäß, das über den Trebern schwimmt und es gleichmäßig über die Treber verteilt („Schwimmkiste"). Eine besondere Einrichtung dient zum Auflockern der Treber zwecks besserer Auslaugung; sie besteht aus zahlreichen, auf einer drehbaren Doppelwelle „versetzten" Schneidemessern, die die Treber kontinuierlich durchschneiden und sich während des Betriebes automatisch tiefer einsenken, bis sie etwa 10 *cm* vom Senkboden ihren tiefsten Stand erreicht haben.

An Stelle des früher allgemein benutzten Läuterbottichs tritt in neuerer Zeit immer mehr das Maischefilter.

Es ist eine der Filterpresse (s. d.) ähnliche Vorrichtung. Sie wird in der Regel als ein Rahmenplattenfilter mit Tucheinlage ausgeführt. Die Rahmen sind meistens 4eckig. Rahmen und Platten werden in abwechselnder Reihenfolge, auf zwei starken Trägern hängend, angeordnet und durch starke Endplatten (Kopfstücke) mittels Zugstangen zusammengepreßt, entweder durch Schraubenspindeln mit Schneckenradantrieb oder durch hydraulische Preßzylinder. Jeder Rahmen wird gegen die Platte durch starke Filtertücher aus Baumwollenstoff abgedichtet, die von der oberen Kante der Platten nach beiden Seiten herabhängen. Zur Schonung der Tücher und zur Erreichung einer guten Abdichtung werden die Platten mit eingelegten schmalen Gummileisten ausgestattet. Die durch die Rahmen gebildeten Hohlräume haben je nach der Größe der Platten eine Stärke von 5—8 *cm*, die zur Aufnahme der von der Würze zu trennenden Treber dienen. Die Platten sind meistens volle gußeiserne Scheiben mit senkrecht verlaufenden Rippen oder Rahmen mit einem stabförmigen Gitterwerk. Nach erfolgter Abläuterung wird die Preßvorrichtung gelöst, und die Rahmen und Platten werden auseinandergeschoben. Die Treber fallen in eine Mulde, werden von dort mittels Schnecke in den Trebermontejus befördert und aus diesem mittels Dampfdrucks entweder in die Trebertrocknerei oder auf Transportwagen gedrückt. Die Tücher kommen sofort in die Waschmaschine und werden gereinigt.

I. Das Maischen.

A. Theorie des Maischens.

Bereits in der Gerste sind eine Reihe wasserlöslicher Stoffe enthalten. Beim Malzen wird die Menge dieser Stoffe noch vermehrt, es werden hierbei wasserlösliche Substanzen aus unlöslichen gebildet. Das Darrmalz enthält an wasserlöslichen Substanzen Zucker, stickstoffhaltige Körper, zum größten Teil Abbauprodukte des Eiweißes (koagulierbares Eiweiß, Albumosen, Malzpeptone, Amide), Enzyme der verschiedensten Art, ferner Pentosane, Gummi- und Pektinstoffe, Aschenbestandteile. Der weitaus größte Teil des Malzes ist jedoch in Wasser unlöslich, und es ist die Aufgabe des Maischens, diese unlöslichen Körper in eine passende wasserlösliche Form überzuführen. Die beim Maischen in Lösung gegangenen Stoffe nennt man Extrakt, die wässerige Lösung des Extraktes heißt Würze.

Unter den Bestandteilen des Malzes, die von Haus aus unlöslich, aber beim Maischen in löslichen Extrakt übergeführt werden, steht an erster Stelle das Stärkemehl, in zweiter Linie stehen die stickstoffhaltigen Bestandteile des Malzes, die Eiweißstoffe und der Phosphat-Reservestoff, das Phytin. Die Art und das Mengenverhältnis der Umwandlungsstoffe, die beim Maischen aus der Stärke und den Eiweißstoffen gebildet werden, sind von grundlegender Bedeutung für die Zusammensetzung der Würze und damit für den Werdegang des Bieres und seine Werteigenschaften.

Die Lösung der Stärke und des Eiweißes, ebenso der weitere Abbau der zur Lösung gebrachten Stärke und des löslich gewordenen Eiweißes wird durch Enzyme bewirkt. Das Stärkeenzym sind die

„Diastasen“, das Eiweißenzym die „Proteasen“, das Phosphatenzym ist die „Phytase“ Die Tatigkeit dieser Enzyme in bezug auf die Art und das Mengenverhaltnis der Abbauprodukte der Stärke und des Eiweißes ist abhangig von den Temperaturen, bei denen diese Enzyme beim Maischen zur Wirkung gebracht werden, und von der Zeitdauer ihrer Einwirkungen bei verschiedenen Temperaturen

Die Kunst des Maischens, gipfelnd in der Herstellung von dem Charakter des zu erzeugenden Bieres entsprechend zusammengesetzten Wurzen, besteht also darin, die Wirkung der Enzyme so zu leiten, daß sowohl aus der Starke als auch aus den Eiweißstoffen nicht nur eine bestimmte Art, sondern auch ein bestimmtes Mengenverhaltnis der abgebauten Stoffe erzielt wird!

Die Diastasen und Proteasen sind in bezug auf ihre Tatigkeit nicht von gleichen Zeit- und Temperaturbedingungen abhangig, die Starke- und Eiweißabbauvorgange verlaufen teils hintereinander, teils nebeneinander; sie sind in ihrem Endergebnis bei derselben Temperatur ganz verschieden, und jedem der beiden Enzyme muß beim Maischen besonders Rechnung getragen werden.

1. Die Verzuckerung der Starke beim Maischen durch die Diastase. Die Stärkeverzuckerungsprodukte interessieren vom Standpunkte des Brauers in erster Linie in bezug auf das Verhalten dieser Stoffe gegen die Hefe Von diesem Gesichtspunkte aus unterschied man fruher leicht vergarbare Stoffe (Maltose), die in der Hauptgarung zum weitaus großten Teil oder ganz vergären, schwer vergarbare Stoffe (Maltodextrine), die das Garungssubstrat der Nachgarung bilden, und unvergarbare Stoffe (Dextrine), die weder in der Haupt- noch in der Nachgarung angegriffen werden und unverandert sich im Bier wiederfinden. Die Existenz der leicht vergarbaren Maltose und der unvergarbaren Dextrine ist unzweifelhaft nachgewiesen; die Existenz der sog. schwer vergarbaren Stoffe ist noch strittig. Sie ist auch zur Erklarung der Garungserscheinungen in der Praxis, bestehend in einer kräftig verlaufenden Hauptgarung und einer langsam wieder einsetzenden und langsam verlaufenden Nachgarung, nicht unbedingt notwendig. Man kann sich sehr wohl, abgesehen von ihrer absoluten theoretischen Wichtigkeit, mit der Ansicht abfinden, daß aus der Starke nur vergarbare und nicht vergarbare Stoffe, d h. Zucker und Dextrin gebildet werden. Das Verhaltnis dieser beiden Arten von Starkeverzuckerungsprodukten zueinander bestimmt den Endvergarungsgrad und damit eine wesentliche Charaktereigenschaft des Bieres

Es ist in bezug auf die Starkeverzuckerung die Aufgabe des Brauers, bei einem gegebenen Malz die Verzuckerung beim Maischen so zu leiten, daß das Verhaltnis von gebildetem Zucker zu gebildetem Dextrin, das kein ein fur allemal feststehendes ist, den Wunschen und Bedurfnissen im Einzelfall entspricht Daneben lauft noch die zweite Aufgabe, moglichst alle Stärke zum Abbau zu bringen und als Extrakt zu gewinnen

Die Wirkung der Diastase auf die Starke hangt von drei Faktoren ab, von der Zeit, der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration Der maßgebendste dieser drei Faktoren ist die Temperatur, die Zeit ist meistens durch die Verhaltnisse vorgeschrieben und wird nur innerhalb relativ enger Grenzen variiert, soweit die Starkeverzuckerung beim Maischen in Betracht kommt. Bezuglich des Einflusses der Temperatur auf den diastatischen Stärkeabbau muß man den Zustand berucksichtigen, in dem die Starke der Diastase geboten wird, ob roh oder durch Kochen verkleistert. Das rohe, nichtverkleisterte Starkekorn wird in der Kalte innerhalb der Zeitgrenzen, die fur das Maischen in der Praxis gesteckt sind, uberhaupt nicht angegriffen Mit zunehmender Temperatur zeigt sich von gewissen Temperaturgraden ab der losende Einfluß der Diastase auf die Starke Von 60⁰ aufwarts bis zur Hochsttemperatur beim Maischen, die mit der sog Abmaischtemperatur bei 75–78⁰ erreicht wird, geht die Losung der Starke außerordentlich schnell vor sich, und die Verzuckerung folgt der Losung auf dem Fuße nach Verkleisterte Starke wird von der Diastase bereits in der Kalte, wenn auch langsam, angegriffen, d h verflussigt und verzuckert Mit steigender Temperatur wird die Einwirkung der Diastase immer intensiver; doch kommen auch hier wegen der durch die Zeit und andere Umstande gegebenen Verhaltnisse erst Temperaturen von 55–60⁰ in Betracht Bei 70⁰ und noch hoherer Temperatur erfolgt die Verflussigung der verkleisterten Starke sehr schnell. fast plotzlich

Die Kunst des Maischens in bezug auf den Starkeabbau beruht in der Hauptsache in der Wahl derjenigen Temperaturen, bei denen die Starkelosung und -verzuckerung am schnellsten vor sich geht und das erwunschte Verhaltnis von Zucker zu Dextrin getroffen wird Eine gewisse Schwierigkeit in dieser Beziehung erwachst aus dem Umstand, daß die Beziehungen fur schnelle Starkelosungen und -verzuckerungen einerseits und fur die Regulierungen des Maltose-Dextrin-Verhaltnisses andererseits nicht immer zusammenfallen Gewohnlich versteht man unter einer normalen Verzuckerung in der Praxis die sog jodnormale Verzuckerung, die dann erreicht ist, wenn sich die Verzuckerungsprodukte mit Jod nicht mehr farben, d h wenn das gebildete Dextrin zur Gruppe der Achroo-Dextrine gehort, die sich mit Jod nicht farben Bei dieser Art der Beurteilung laßt man aber ganz außer Beachtung das Verhaltnis des gebildeten Zuckers zum gebildeten Dextrin, das aber keinesfalls zu vernachlassigen ist

Unter der „gunstigsten Verzuckerungstemperatur“ versteht man in der Praxis meist die Temperatur, bei der das Verzuckerungsgemisch, d h die Maische oder die Wurze, am schnellsten jodnormal wird Zutreffender wurde man darunter diejenige Temperatur verstehen mussen, bei der in der kurzesten Zeit aus der Starke am meisten Zucker gebildet wird, also das Verhaltnis von Zucker zu Dextrin am großten ist Beide Momente decken sich keineswegs, denn die Temperaturen, bei denen die jodnormale Verzuckerung am schnellsten eintritt, haben nicht das Zuckeroptimum zur Folge, und bei der Verzuckerung bei der fur das Zuckeroptimum gunstigsten Temperatur bedarf es einer erheblich langeren Verzuckerungsdauer bis zur jodnormalen Verzuckerung Bei normalen, d h gut gelosten Malzen, ebenso bei weniger gut gelosten Malzen nach geeigneter Vorbehandlung findet gewohnlich die Verzuckerung so schnell und weitgehend statt, daß man die gunstigsten Verzuckerungstemperaturen eher vermeiden als besonders pflegen muß Die gunstigste Verzuckerungstemperatur liegt zwischen 55 und 68⁰, d. h innerhalb dieser Temperaturen wird in der kurzesten Zeit am meisten Maltose

gebildet Von 68° aufwarts nimmt die Zuckerbildung immer mehr ab, um bei 80° so gut wie ganz aufzuhoren. Hat man also die Absicht, sehr viel Zucker beim Maischen zu bilden, so muß die Temperatur der gekochten Maische, die die verkleisterte Starke enthalt, langere Zeit zwischen 55 und 68° gehalten werden. Will man dagegen, was zumeist bei der Verarbeitung guter, heller Malze der Fall ist, die Verzuckerung etwas hemmen, d. h das Verhaltnis von Zucker zu Dextrin zugunsten des letzteren verschieben, so wird man die gunstigsten Verzuckerungstemperaturen schneller ubergehen bzw. ganz ausschalten und den Starkeabbau bei hoheren Temperaturen, etwa von 70° aufwarts, vor sich gehen lassen. Das hat gleichzeitig den Vorteil, daß bei dieser Temperatur die Losung der Starke schneller erfolgt und gleichzeitig das jodnormale Stadium fruher erreicht wird. Daß das der Fall ist, beweist die Tatsache, daß die jodnormale Verzuckerung der Maische manchmal selbst bei 70° ungebuhrlich lange auf sich warten laßt, wahrend sie bei der darauffolgenden Steigerung der Temperatur um einige Grade schnell erreicht wird.

Der Verlauf der Verzuckerung der Starke durch Diastase ist nicht nur abhangig von der Zeit und der Temperatur, sondern auch von der Menge und dem Zustand der Diastase. Die Menge und der Zustand der Diastase werden, ein in bezug auf Diastasegehalt normales Grunmalz vorausgesetzt, in der Hauptsache bedingt durch die Behandlung des Malzes auf der Darre. Helle Malze, die vorsichtig, aber nicht allzu langsam vorgetrocknet und dann nicht allzu hoch abgedarrt wurden, enthalten zumeist viel Diastase von hoher Wirkungskraft; dunkle Malze von hoher Abdarrung sind infolge der eigenartigen Behandlung dieser Malze auf der Darre nicht nur diastasearmer, sondern auch erheblich schwächer in der diastatischen Wirksamkeit Beide Malztypen wird man also, um die erwünschten Verzuckerungsverhältnisse zu erreichen, beim Maischen ganz verschieden zu behandeln haben Dunklen Malzen wird man nicht nur ein zeitlich langeres Maischverfahren angedeihen lassen, man wird auch die Temperaturen, bei denen die Verzuckerung am gunstigsten verlauft, mehr betonen mussen. Helle, diastasereiche Malze wird man kurzer maischen bei schneller Ubergehung oder gar Vermeidung derjenigen Temperaturen, die der Verzuckerung besonders gunstig sind, vielmehr wird man Temperaturen beim Maischen in den Vordergrund treten lassen, bei denen die Zuckerbildung weniger reichlich ist. Es kann sich dabei selbstverstandlich nur um die Regulierung der letzten 5–6% Zucker handeln. In größerem Umfange die Zuckerbildung zu beeinflussen, ist wohl moglich, fur die Praxis der Lagerbierbereitung aber nicht ratsam.

Man hat es in der Hand, aus demselben Malz lediglich durch die Fuhrung des Maischens Wurzen zu erzeugen mit 30–70% Zucker durch Ausschaltung oder Betonung der gunstigen Verzuckerungstemperaturen Sehr zuckerarme Wurzen, die wenig vergaren und alkoholarme Biere liefern, kommen höchstens bei Spezialbieren in Betracht, deren Vorzug in einem großeren Dextrinreichtum, verbunden mit Alkoholarmut, liegt. Die hellen Lagerbiere brauchen, wenn sie in ihrem Charakter nicht Not leiden sollen, zuckerreichere, hoher vergarende Wurzen, also mehr Alkohol, 11%ige helle Lagerbiere sollen nie unter 3%, 12%ige nicht unter 3,5% Alkohol enthalten. In diesem Sinne wird man das Maischverfahren zu studieren und gegebenenfalls abzuandern haben Uber den beim Maischen erzielten Zuckergehalt der Wurze informiert man sich am schnellsten durch die Bestimmung des Endvergärungsgrades, indem man die Wurze mit reichlich Hefe versetzt und bei warmer Temperatur vollstandig vergart Auf Grund der hierbei erhaltenen Ergebnisse andert man dann, wenn notig, das Maischverfahren bezuglich der Starkeverzuckerung

Dunkle Biere aus hoch abgedarrten Malzen sind neben anderem charakterisiert durch geringen Alkoholgehalt, der zum Teil durch weniger vollkommene Vergarung des Zuckers bedingt ist, aber auch abhangig ist von dem Zuckergehalt der Wurze, der entsprechend niedriger sein muß Meistens wird man sich jedoch bei richtig hergestellten, typischen Munchener Malzen in dieser Beziehung keine besondere Muhe zu geben haben, da diese Malze bereits auf der Darre auf ihren Endzweck abgestimmt sind und auch bei langerem Maischen und starkerer Betonung der kunstlichen Verzuckerungstemperaturen keine allzu zuckerreichen Wurzen liefern

Abgesehen von der Schwachung der Diastase bei hoheren Temperaturen, bleibt auch ihre Menge bei Maischverfahren, die mit dem Kochen der Gesamtmaische oder von Teilmaischen arbeiten, nicht dieselbe, sie wird nach jedesmaligem Maischekochen nicht nur geringer an Menge, sondern auch infolge der Temperatursteigerung immer schwacher in ihrer Wirkung, das wird man bei der Wahl des Maischverfahrens zu beachten haben Wird beim Maischen keine Maische gekocht, so findet eine eigentliche Diastasevernichtung nicht statt, vielmehr nur eine allmahliche Schwachung derselben infolge der Temperatursteigerung Infusionsverfahren, wie man derartige Maischverfahren nennt, werden aber in Deutschland nur selten geubt.

Der dritte Faktor, der den Starkeabbau beherrscht, ist die aktuelle Aciditat der Maische oder die Wasserstoffionenkonzentration (*pH*) Das *pH*-Optimum fur die Diastase ist nicht scharf begrenzt, es liegt etwa bei 4–5 Die aktuelle Aciditat der Anfangs-Maische ist gewohnlich geringer, etwa *pH* 6–6,2, wahrend des Maischens steigt der Sauregehalt, die Titrationsaciditat nimmt zu, ebenso fallt der *pH*-Wert, d h die aktuelle Aciditat steigt ebenfalls Da ein Malzauszug bereits eine ziemlich hohe Titrationsaciditat aufweist, daneben aber eine relativ niedrige aktuelle Aciditat, so beweist das die gute Pufferung des Auszuges, bedingt durch die sekundären Phosphate, das Phytin, die Aminosauren und die organischen Salze Das *pH* der Malze ist verschieden, ebenso das *pH* der daraus hergestellten Wurzen In abnormen Fallen laßt es sich aber leicht verschieben und auf eine bestimmte Große einstellen durch kunstliche Sauerung der Maischen oder Wurzen auf chemischem oder biologischem Wege Das kann besonders auch in Frage kommen beim Arbeiten mit stark alkalischem Brauwasser, das sowohl die potentielle (Titrations-) als auch die aktuelle Aciditat unter Umstanden stark herabzusetzen vermag

2 Der Abbau des Eiweißes beim Maischen durch die Proteasen Wenn auch in bezug auf die dabei in Betracht kommenden Mengen geringfugiger, so doch nicht weniger wichtig als der Starkeabbau ist der Abbau, den die Eiweißstoffe beim Maischen durch die Proteasen erfahren.

Eine normale Wurze muß 2 Gruppen von stickstoffhaltigen Korpern (Eiweißabbauprodukten) enthalten solche, die der Hefenernahrung dienen, also notig sind zu einer kraftigen, normalen Garung und einer ausreichenden Hefenvermehrung (assimilierbare Stickstoffsubstanzen), und solche, die zwar fur die Hefe belanglos, aber für die Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres von hochster Bedeutung sind (nicht assimilierbare Stickstoffsubstanzen). Zur ersten Gruppe gehoren die Aminosauren und Malzpeptone, zur zweiten Gruppe in erster Linie Stickstoffverbindungen von der Art der Albumosen Der Maischvorgang ist so zu leiten und zu beeinflussen, daß beide Gruppen von Körpern im richtigen Mengenverhaltnis entstehen bzw. erhalten bleiben.

Wahrend beim Malzen im Verhaltnis zur Gesamtmenge der Starke nur relativ geringe Mengen derselben von der Diastase abgebaut werden, findet daneben durch die Proteasen ein viel weiter gehender Eiweißabbau statt. Die Gerste enthalt bereits wechselnde Mengen von loslichen Stickstoffkörpern, d. h. abgebauten Eiweißstoffen, ungleich reicher daran ist das Malz Dieses enthalt etwa die Hälfte des Gesamteiweißes bereits in wasserloslicher Form Die losende Wirkung der Peptase beim Maischen ist demgegenuber verhaltnismaßig geringfugig, doch durchaus nicht außer acht zu lassen, wenngleich die Starkelosung und -verzuckerung durch ihre Massenhaftigkeit viel mehr beim Maischen in den Vordergrund tritt Bezuglich des Eiweißabbaues beim Maischen hat man ebenso wie beim Starkeabbau nicht nur zu berucksichtigen die Loslichmachung der an sich unloslichen Eiweißstoffe des Malzes, sondern noch vielmehr den weiteren Abbau, den die loslich gemachten Eiweißstoffe erfahren.

Sehr lang gewachsene und sehr gut geloste Malze, noch mehr die uberlosten („zu guten") Malze enthalten bereits reichliche Mengen geloster und weit abgebauter Stickstoffverbindungen. Bei der Verarbeitung derartiger Malze wird man sein Hauptaugenmerk auf die Erhaltung der im Malz vorgebildeten Stickstoffverbindungen zu richten und einen weiteren Abbau derselben zu vermeiden haben. Das ist in erster Linie der Fall bei derartigen hellen Malzen, deren peptatische Kraft auf der Darre nicht genugend geschwacht wurde Weniger in Betracht kommen die Münchener, d. h hoch abgedarrten Malze, die zwar ebenfalls weit gelosten Grunmalzen entstammen und infolgedessen reich sind an weit abgebauten Eiweißstoffen, die aber infolge der Schwachung der Proteasen durch die hohen Abdarrtemperaturen weit weniger Gefahr laufen, beim Maischen, selbst bei langerer Maischdauer und bei der Wirkung von den Proteasen an sich gunstigeren Temperaturen, einen noch weiteren oder gar zu weiten Abbau der Eiweißstoffe zu erfahren, wenigstens unter den fur die Maischarbeit durch die praktischen Verhaltnisse gegebenen Bedingungen

Helle Malze vorgenannter Art wird man also kurzer maischen mussen unter rascherer Ubergehung oder vollstandiger Ausschaltung der die Wirkung der Proteasen begunstigenden Temperaturen, wahrend die entsprechenden dunklen Malze in dieser Beziehung weniger Berucksichtigung verlangen oder sogar eine Unterstutzung beim Maischen durch Innehaltung gunstiger Eiweißtemperaturen vertragen Weniger lang gewachsene bzw weniger weit geloste helle Malze, z B die vom bohmischen Typus, vertragen nicht nur ein vorsichtigeres und der Wirkung der Peptase gunstiges Maischverfahren, sie erfordern es unter Umstanden Ausgesprochen schlecht geloste Malze mussen sogar nach Maischverfahren verarbeitet werden, die sowohl fur den Eiweißabbau langere Zeit als auch die gunstigsten Abbautemperaturen gewahren

Ebenso wie die Diastasen sind auch die Proteasen in ihrer Wirkung abhangig sowohl von der Einwirkungsdauer als auch von der Temperatur und von der Wasserstoffionenkonzentration Trotz langerer Peptonisationsdauer und trotz der gunstigsten Temperaturen sind jedoch die Eiweißlosung und der Eiweißabbau beim Maischen lange nicht so machtig wie der Starkeabbau

Die Proteasen wirken bereits in der Kalte, zwar langsam, jedoch weitgehend Sie brauchen langere Zeit, doch scheinen sie dann ihre losende Wirkung auch auf das unlosliche Eiweiß des Malzes zu erstrecken Das Eiweiß der Aleuronschicht uberdauert den ganzen Maischvorgang, d h. es wird uberhaupt nicht gelost Darauf beruht wohl in der Hauptsache die Wirkung des sog „Vormaischens", d h des kalten Einmaischens und vielstundigen Stehenlassens der Maischen Die Wurzen aus vorgemaischten Maischen sind stets stickstoffreicher als die aus nicht vorgemaischten, im ubrigen nach dem gleichen Maischverfahren hergestellten Wurzen Mit steigender Temperatur wachst die Wirkung der Peptase, und sie erreicht ihr Maximum bei etwa 50° Bei dieser Temperatur findet ebenfalls nicht nur Eiweißlosung, sondern auch ein Abbau der gelosten Eiweißstoffe statt es wird koagulierbares Eiweiß zu nicht mehr koagulierbarem Eiweiß, offenbar vom Charakter der Albumosen, abgebaut, diese werden zu sog Peptonen und noch weiter zu Aminosauren peptonisiert Bei 60° ist die Wirkung der Proteasen schon erheblich schwacher, doch findet bei dieser Temperatur noch eine sehr deutliche Abnahme des koagulierbaren Eiweißes statt, ebenso geht noch der Albumosenstickstoff zuruck, dagegen nimmt der Peptonstickstoff zu, uber diesen hinaus scheint der Eiweißabbau bei dieser Temperatur nicht zu gehen Bei Temperaturen uber 60° stellen die Proteasen ihre Wirkung beim Maischen allmahlich ganz ein

Diese Tatsachen verdienen beim Maischen Berucksichtigung Je nach der Beschaffenheit des Malzes wird man bestimmte Peptonisationstemperaturen zu betonen oder mehr oder weniger zu meiden haben Weit geloste und uberloste helle Malze, deren enzymatische Kraft auf der Darre nicht sehr stark geschwacht wurde, die bereits auf der Tenne einen weitgehenden Abbau der Eiweißstoffe erfahren haben, wird man also zweckmaßig unter moglichster Ausschaltung der dem Eiweißabbau gunstigen Temperaturen meiden, also entweder bei niederen Temperaturen vormaischen und tunlichst schnell auf die Temperaturen zwischen 60 und 70° bringen, oder aber gleich mit etwa 63° einmaischen Weniger weit geloste Malze, die auch zugleich meistens peptatisch schwacher sind, vertragen schon beim Maischen sowohl eine Eiweißlosung als auch einen Eiweißabbau, sie brauchen also in bezug auf Peptonisation nicht eigens geschont zu werden Kurzmalze dagegen verlangen unter allen Umstanden ein Maischverfahren, das sowohl der Eiweißlosung als auch dem Eiweißabbau ausgesprochen forderlich ist Man wird solche Malze also nicht nur langere Zeit vormaischen, sondern auch einige Zeit bei der gunstigen Eiweißtemperatur von 50° maischen.

Beim Eiweißabbau wirken mindestens zwei verschiedene Proteasen mit. die Malzpeptase, die das unlosliche Eiweiß in hohere kolloidlosliche Komplexe spaltet, und die Malztryptase, die diese Komplexe weiter bis zu den Aminosauren abbaut. Beide Enzyme haben ein wesentlich verschiedenes p_H-Optimum, das der Malzpeptase liegt bei p_H 3,7–4,8, also stark im Sauren, das der Malztryptase bei 6,2–6,4, also in der Nahe des Neutralpunktes p_H 7,07. Das p_H-Optimum einer Durchschnittsmaische liegt bei 5,3–5,6, also etwa in der Mitte zwischen den p_H-Optima der beiden Proteasen. Beim Maischen arbeiten also beide Proteasen, aber keine bei ihrem p_H-Optimum.

3 Verhalten der ubrigen Bestandteile des Malzes beim Maischen. Außer der Starke und dem Zucker befinden sich im Malz noch andere Kohlehydrate. Amylane, Gummistoffe und Pentosane, die teils bereits in der Gerste in loslicher Form vorhanden waren, teils beim Malzen und weiterhin beim Maischen in losliche Verbindungen ubergefuhrt werden Die beiden erstgenannten Korper haben vielleicht einen kleinen Einfluß auf die Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit, besitzen jedoch keinesfalls einen schadlichen Einfluß auf die ubrigen Eigenschaften des Bieres, z B auf den Geschmack; das gilt auch besonders für die in dieser Beziehung zu Unrecht in schlechtem Ruf stehenden Pentosane

Unter den Mineralstoffen des Malzes interessieren am meisten die Phosphorsaureverbindungen In der reifen Gerste ist in der Regel nur wenig oder gar keine Mineralphosphorsaure enthalten, sondern eine organische Phosphorsaure, die an verschiedene Basen gebunden ist Phytin Beim Mälzen wird das Phytin gespalten in einen organischen Anteil, Inosit, und mineralische Phosphate Beim Maischen setzt sich diese Spaltung fort, doch ist auch in Wurze und Bier noch organische Phosphorsaure enthalten Das Enzym, das die Spaltung der organischen Phosphorsaureverbindungen bewirkt, heißt Phytase Die Phosphate dienen nicht nur zur Hefenernahrung, sondern spielen auch bei der Vergarung des Zuckers durch die Hefe eine wichtige Rolle Der einleitende Vorgang bei Zuckerzerfall durch die alkoholische Gärung besteht in einer Veresterung des Zuckers mit den Phosphaten unter Bildung von sog Hexose-Phosphaten, die wieder zerfallen, wobei der Zucker im Entstehungszustande weiter zerfallt, schließlich in Alkohol und Kohlensaure Da die Veresterung des Zuckers mit dem Phosphat keine stochiometrische ist, sondern einen Phosphatuberschuß voraussetzt, muß man dem Phosphatgehalt der Wurzen Beachtung schenken, da mangelhafte Garung sehr wohl einmal in einem Mangel an Phosphat in der Wurze ihre Ursache haben kann, allerdings dürfte dies nur selten zutreffen Die Phytase arbeitet am gunstigsten bei einer Temperatur von 50° und bei einem p_H 5,4 Alle Maßnahmen, die bei der Verarbeitung schlecht geloster Malze zu ergreifen sind, konnen auch die Loslichmachung der Mineralstoffe fordern

4 Die Bedeutung des Maischekochens. Die meisten Maischverfahren, wie sie heutzutage geubt werden, so mannigfaltig sie auch im ubrigen sein mogen, laufen alle auf das einmalige oder wiederholte Kochen verschieden großer Maischanteile oder auch der Gesamtmaische hinaus (Dekoktionsverfahren) Wurde man das Maischekochen lediglich als ein Mittel betrachten, die Temperatur der Maische nach und nach auf die Hochsttemperatur (Abmaischtemperatur) zu bringen, so ware dies jedenfalls ein hochst unvollkommenes und technisch nicht zu rechtfertigendes Mittel Das Maischekochen hat aber noch andere Wirkungen, die nicht ubersehen werden durfen, wenn sie sich als notwendig erweisen

a) Beeinflussung des Geschmackes des Bieres Die Dekoktionsbiere schmecken derber, herzhafter als die Infusionsbiere Geht der Geschmack des Publikums auf derartige Biere und glaubt man, daß durch das Maischekochen die erwahnte Geschmacksbeeinflussung zu erzielen sei, so wird man das Maischekochen mehr oder weniger intensiv uben Beim Maischekochen werden voraussichtlich Geschmackstoffe, vielleicht aus den Spelzen, gelost, die beim Nichtkochen ungelost bleiben; andererseits mogen auch die Eiweißstoffe, wenn auch nur in kleinen Mengen, beim Kochen Veranderungen erleiden, durch die sie in ausgesprochene Geschmackstoffe ubergefuhrt werden Das durfte sich besonders bemerkbar machen bei der Feuerkochung in nicht modernen Kochgefaßen, in denen in dicken Maischen bei mangelhaften oder fehlenden Ruhrwerken und bei uber den Maischespiegel hinausgehenden Feuerzügen Überhitzungen nicht ausgeschlossen sind Zu berucksichtigen ist aber vor allem, daß wahrend des Kochens eines Teiles der Maische der ubrige Maischeanteil langere Zeit der Einwirkung gewisser Temperaturen uberlassen ist; was sehr wohl zu einer Geschmacksbeeinflussung des Bieres beitragen kann

b) Schwachung der enzymatischen Kraft der Maische Durch das Maischekochen werden die Enzyme vernichtet, die enzymatische Kraft der Maische nimmt also bei dem Dekoktionsverfahren stetig ab, ganz abgesehen von der Schwachung der Enzyme durch die Temperatursteigerung der Gesamtmaische So ist beispielsweise beim Dreimaischverfahren die diastatische Kraft bei 35° = 100, bei 53° = 61, bei 63° = 27 und beim Abmaischen bei 75° nur noch 7 Das Maischekochen ist also offensichtlich auf die enzymatische Kraft der Maische von großem Einfluß Bei enzymarmen Malzen wird man darauf zu achten haben, daß man durch das Kochen der Maische die Enzyme nicht abtotet, ehe sie Gelegenheit hatten, ihre volle Tatigkeit zu entfalten, oder man wird durch Wegnahme eines Malzauszuges vor dem Kochen der Maische fur die Erhaltung der notigen Menge wirksamer Enzyme Sorge tragen

c) Aufschließen der schwer aufschließbaren Anteile des Malzes und Erhohung der Ausbeute Dieses Moment kommt wohl bei nicht sehr gut gelosten Malzen in Betracht, weniger oder gar nicht bei gut und sehr gut gelosten Malzen Bei nicht gut gelosten Malzen werden durch das Kochen die Membranen der starkefuhrenden Zellen zersprengt, die Starke wird bloßgelegt und verkleistert und der Wirkung der Diastase zuganglich gemacht

B. Die Praxis des Maischens

Die Maischarbeit hat den Zweck, bei moglichst hoher Ausbeutung die uberhaupt gewinnbaren Bestandteile des Malzes in die Form von wasserloslichem Extrakt (Würze) überzufuhren. Wohl alle Würzen, mögen sie bereitet sein wie auch

immer, enthalten dieselben Arten von Extraktbestandteilen. Die Kunst des Maischens besteht darin, den Extrakt in der richtigen quantitativen Zusammensetzung zu gewinnen. Diese Aufgabe löst der Brauer teils schon in der Mälzerei durch Herstellung von für die einzelnen Bierarten geeigneten Malztypen, dann aber auch durch die Wahl eines geeigneten Maischverfahrens. Der Biercharakter hängt außer vom Malz und der Hopfengabe auch von der Maischarbeit ab; selbstverständlich ist der Einfluß des Malzcharakters auf den Biercharakter unbestritten, typisches Münchener Bier läßt sich nur aus typischem Münchener Malz herstellen, und aus einem typischen Dortmunder Malz läßt sich kein böhmisches Bier bereiten. Aber innerhalb desselben Biertypus, hergestellt aus demselben typischen Malz, gibt es sehr viele Varianten, die bedingt sein können nicht nur durch die Unterschiede im Malz, im Brauwasser, in der Garführung und Hefenbehandlung oder in dem biologischen Reinheitsgrad des Betriebes, sondern auch sicherlich im Maischverfahren. Durch das Maischverfahren kann man den Zuckergehalt der Würze und damit den Vergärungsgrad variieren, desgleichen die Art und das Mengenverhältnis der einzelnen Stickstoffverbindungen beeinflussen. Es ist ferner zweifellos, daß man durch Variationen im Maischverfahren kleine Mengen von Stoffen erzeugen oder deren Bildung vermeiden kann, die ausgesprochene Geschmackstoffe sind oder im Verlauf der Gärung und Lagerung des Bieres zur Bildung von Geschmackstoffen Anlaß geben können. Jedenfalls steht es fest, daß man in demselben Betriebe aus einem und demselben Malz unter sonst ganz gleichen Bedingungen lediglich durch Abänderungen im Maischverfahren Biere von ausgesprochen verschiedenem Charakter herstellen kann. Das ist insbesondere heutzutage der Fall, wo man an Stelle des früher fast allenthalben geübten schablonenhaften Dreimaischverfahrens eine ganze Reihe verschiedener Maischverfahren zur Verfügung hat.

Bei der Wahl des Maischverfahrens ist in erster Linie auf den Charakter des zu erwartenden Bieres Rucksicht zu nehmen, dann darf aber auch keinesfalls die ökonomische Seite außer Betracht gelassen werden: die Ausbeute, die Arbeitszeit, der Kohlenverbrauch u. a. m. Fur jeden Betrieb ist dasjenige Maischverfahren das beste, das ihm, im ubrigen normale Verhältnisse vorausgesetzt, in der kurzesten Arbeitszeit, bei dem geringsten Kohlenverbrauch und bei der hochsten Ausbeute das beste Bier liefert Von diesem Gesichtspunkt aus bedient man sich heute in den Brauereien einer ganzen Reihe von Maischverfahren, die im nachstehenden kurz skizziert sein mogen

1 Dreimaischverfahren. Dieses Verfahren ist dadurch ckarakterisiert, daß es mit 3 Kochmaischen arbeitet Eingemaischt wird kalt oder warm bei 35°, wird kalt eingemaischt, so wird nach erfolgtem Einmaischen mit heißem Wasser bis auf diese Temperatur aufgebruht. Hierauf wird ein Teil der Maische auf ein anderes Kochgefaß abgelassen (1. Maische), langsam bis auf 65—70° erhitzt, schließlich zum Kochen gebracht und mehr oder weniger lange gekocht Hierauf wird diese Kochmaische zur kalteren Maische zurückgepumpt und deren Temperatur dadurch auf 50—52° erhoht. Dann nimmt man wieder einen Teil dieser Gesamtmaische (2. Maische) auf das Kochgefäß, bringt sie in derselben Weise wieder zum Kochen und vereinigt schließlich die beiden Maischeanteile wieder, so daß die Gesamtmaische eine Temperatur von 65—70° aufweist Hierauf laßt man eine 3. Maische wiederum nach dem Kochgefaß, behandelt sie ebenso wie die voraufgegangenen Maischen und vereinigt schließlich beide Maischeanteile wieder bei einer Schlußtemperatur von 75—78° Dieser Schlußakt des Maischens heißt „Abmaischen“ Die Gesamtmaische wird dann in den Läuterapparat gepumpt.

Die Wesenheit des Dreimaischverfahrens liegt zunachst in der längeren Zeit, die es beansprucht, sodann in der Betonung bestimmter Maischtemperaturen und in dem Umstand, daß alle Temperaturen von der kalten oder lauen Einmaischtemperatur bis zur Abmaischtemperatur verhaltnismaßig langsam durchlaufen werden,

also kein Temperaturgrad, der etwa von Bedeutung sein könnte, ausgelassen wird. Das Dreimaischverfahren eignet sich vorwiegend für die Verarbeitung dunkler Malze vom bayrischen Typus.

2. Zweimaischverfahren. Diese ergeben sich aus den Dreimaischverfahren in der einfachsten Weise dadurch, daß man entweder die erste oder letzte Maische ausläßt, also entweder mit 50⁰ einmaischt und dann weiter arbeitet wie beim Dreimaischverfahren, oder kalt oder mit 35⁰ einmaischt, mit 2 Maischen die Temperatur auf 50 bzw. 65⁰ steigert und durch direktes Aufwärmen der Gesamtmaische die Abmaischtemperatur erreicht. Dieses Maischverfahren, das noch eine Reihe von Varianten bietet, eignet sich für helle Malze von normaler Auflösung.

3. Einmaischverfahren. Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß nur eine Maische gekocht wird und alle übrigen Temperatursteigerungen entweder durch Zubrühen von heißem Wasser oder durch direktes Aufwärmen bewerkstelligt werden. Seine rationellste Ausbildung hat das Einmaischverfahren in dem sog. „Brauen auf kalten Satz“. Dieses besteht darin, daß man durch längeres Stehenlassen der Gesamtmaische bei niederen oder mittleren Temperaturen ein Absetzen der schweren Maischbestandteile herbeiführt, die obenaufstehende Flüssigkeit in geeigneter Weise möglichst vollständig abzieht (kalter Satz) und die verbliebene dicke Maische nun durch die Peptonisations- und Verzuckerungstemperaturen schließlich bis zum Kochen erwärmt und die gekochte dicke Maische mit dem enzymhaltigen „kalten Satz“ bei Peptonisations- bzw. Verzuckerungstemperatur vereinigt und nach erfolgter Verzuckerung durch direkte Zuführung von Wärme schließlich auf die Abmaischtemperatur von 75—78⁰ erhitzt.

4. Hochkurzmaisch-Verfahren. Diese Verfahren sind nur anwendbar bei gut gelösten Malzen. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie die Peptonisation unberücksichtigt lassen, also mit Temperaturen über 55⁰, meistens bei 62—63⁰, beginnen und in einem Zeitraum von höchstens 2^h mittels einer oder zweier Kochmaischen zu Ende geführt werden. Die Würzen aus dem Hochkurzmaisch-Verfahren sind heller in der Farbe und haben eine niedrigere Titrationsacidität, eine höhere aktuelle Acidität und sind schwächer gepuffert als die Würzen aus den anderen Maischverfahren. Sie liefern rezent und zart schmeckende Biere.

5. Vormaischverfahren. Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Malzschrot mit Wasser so kalt wie möglich eingemaischt wird und die kalte Maische längere Zeit, $6-12^h$, stehengelassen wird. Hierbei üben die Enzyme eine ziemlich weitgehende Wirkung aus, insbesondere entfaltet die Peptase eine nicht unbeträchtliche eiweißabbauende Tätigkeit. Dieses Vormaischen eignet sich deswegen für weniger gut gelöste helle oder für hochgedarrte dunkle Malze. Bei der Herstellung heller Biere ist das Vormaischen meist nicht von günstigem Einfluß auf den Biergeschmack. Auch nehmen die Biere aus diesem Verfahren öfter eine unerwünscht dunkle Farbe an. Man tut gut, die Spelzen des Malzes von dem Vormaischen auszuschließen und sie erst später der Maische zuzusetzen. Carbonatwässer eignen sich wenig für das Vormaischverfahren. Das Vormaischen liefert unter allen Umständen höhere Ausbeuten und vollmundigere Biere, es muß aber, zumal bei der Herstellung heller Biere, mit Vorsicht angewendet werden.

6. Eiweißrastverfahren. Diese Verfahren sind dadurch charakterisiert, daß sie die für die Proteasen günstigste Temperatur von 50⁰ besonders betonen (Eiweißrast). Man kann die Eiweißrast längere Zeit einhalten mit der ungekochten und auch mit der gekochten Maische. Im letzteren Falle muß man vor dem Kochen der Maische eine Enzymlösung (kalten Satz) abziehen. Die Würzen aus den Vormaisch-Eiweißrastverfahren sind stark gepuffert, haben eine höhere Titrationsacidität, aber eine niedrigere aktuelle Acidität (höheres p_H). Diese Maischverfahren sind nur mit Nutzen anwendbar bei schlecht gelösten Malzen. Sie sollten tunlichst auf dunkle Biere beschränkt bleiben.

7. Infusionsverfahren. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß überhaupt keine Maische gekocht wird, sondern die gesamte Maische durch Zubrühen von heißem Wasser oder durch direktes Erwärmen langsam, unter ev. Einschaltung von Pausen bei Peptonisations- und Verzuckerungstemperaturen, schließlich auf die Abmaischtemperatur von 75—78° gebracht wird. Diese Verfahren werden, da sie weniger Ausbeute liefern, nur selten angewendet, meist noch bei der Herstellung obergariger Biere.

II. Das Wurzeziehen oder Ablautern.

Nachdem durch ein den Verhältnissen angepaßtes Maischverfahren die extraktbildenden Bestandteile des Malzes in Lösung übergeführt sind, muß die Extraktlösung (Würze) möglichst vollkommen von den unloslichen Bestandteilen des Malzes getrennt werden. Das geschieht durch das Läutern oder Abläutern (lauter = klar; läutern = klären). Zum Läutern benutzt man entweder den Läuterbottich oder das Maischefilter.

a) Das Abläutern mit dem Läuterbottich. Die Maische wird nach dem „Abmaischen" vom Maischgefäß auf den Läuterbottich gepumpt, wo sie zunächst etwa $^1/_2{}^h$ stehen bleibt: Die festen Bestandteile, die Treber, gehen nach unten und bilden die Filterschicht, die Würze steht darüber. Nach Ablauf dieser „Ruhe" werden die Läuterhähne zunächst kurz ganz geöffnet; die unter den Läuterböden befindlichen Sedimente fließen ab („Vorschießenlassen") und werden mittels der Trubwürzepumpe zur Maische zurückgepumpt. Dann verringert man den Ablauf der Würze und pumpt das Filtrat so lange weiter zurück, bis es blank läuft. Allmählich öffnet man die Hähne („Wechsel") weiter, jedoch vorsichtig, damit sich die Treber nicht „zusammenziehen", was das Abläutern sehr erschweren würde. Die so gewonnene Würze heißt Haupt- oder Vorderwürze. Sie enthält 16—20% Extrakt. Nach etwa 1^h ist diese abgelaufen. Die Treber liegen „trocken" im Läuterbottich; sie sind bedeckt von einer dicken, gelblichen, schmierigen Masse, dem „Oberteig". Die Menge der noch in den Trebern verbliebenen Würze beträgt rund 1 *hl* je 100 *kg* Malzschüttung. Diese Restwürze wird durch Auslaugen der Treber mit heißem Wasser von 80—85° gewonnen („Nachgüsse"). Zunächst werden die Treber oberflachlich mittels der Schneidemesser durchfurcht, dann wird das „Nachguß- oder Überschwanzwasser" mittels der „Schwimmkiste" auf die Treber verteilt Das Ablautern geht ununterbrochen weiter die Schneidemesser bleiben dauernd in Bewegung, das Nachgußwasser fließt gleichmäßig zu und die „Nachgüsse" gleichmaßig ab, bis die Treber so weit ausgelaugt sind, daß die letzten Nachgusse („Glattwasser") nur noch einige Zentelprozente Extrakt enthalten Die „Nachgüsse" sind von etwas anderer Zusammensetzung als die „Vorderwürze", sie sind relativ reicher an Dextrin, Stickstoffsubstanzen und Aschenbestandteilen Die Temperatur des Uberschwanzwassers soll die Abmaischtemperatur nicht wesentlich übersteigen, andernfalls konnten noch kleine Mengen von Reststarke gelost werden, die infolge Vernichtung der Diastase bei der hohen Temperatur der Wurze in der Pfanne gegen Ende des Lauterns nicht mehr verzuckern konnten, das Ergebnis ware eine stärkehaltige, jodunnormale Wurze, die trotz der sehr kleinen Mengen von Stärke, die hierbei in Frage kommen, spater doch zu erheblichen Betriebsstorungen Veranlassung geben konnte

Das Verhaltnis vom Einmaischwasser („Hauptguß") zum Uberschwanzwasser (Nachguß) wechselt je nach der Starke der Vorderwürze und der Konzentration der Ausschlagwürze von 1:1 bis 1.2. Grundsatz muß sein, mit der geringstmoglichen Menge Nachgußwasser den großtmöglichen Auslaugungseffekt zu erzielen Nach beendigtem Lautervorgang werden die Treber mittels Schaufel (von Hand) oder einer Austrebermaschine aus dem Lauterbottich entfernt und entweder mittels Schnecke oder Trebermontejus an ihren Bestimmungsort befordert

Die Gesamtläuterdauer betragt beim Arbeiten mit dem Lauterbottich durchschnittlich $3^1/_2$—5^h.

b) Das Abläutern mit dem Maischefilter. Nach erfolgtem Abmaischen wird die Maische sofort, also ohne „Ruhe“, in das vorher angewärmte Maischefilter gepumpt. Die Würze geht sofort durch die die Kammer abschließenden Tücher und läuft klar ab; eine Trübwürzepumpe ist also nicht nötig; in dem Maße, wie die Würze abfließt, wird Maische eingepumpt, bis die ganze Maische restlos im Filter ist. Dauer 20—40′. Dann wird zunächst der Überschuß an Würze in den Trebern mit Dampf oder Luft ausgeblasen und sofort Anschwänzwasser hinterhergedrückt. Die Gewinnung der Vorderwürze und das Auslaugen der Treber erfolgt kontinuierlich, bis die Auslaugung genügend ist. Das Maischefilter soll bei der kürzesten Läuterdauer die höchste Extraktausbeute liefern. Dieser volle Erfolg ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Das Schrot muß gut beschaffen, frei von ausgesprochen groben Bestandteilen, aber auch arm an feinstem Mehl sein. Die Maische muß eine leichtflüssige, gleichmäßige Konsistenz haben und muß bei möglichst gleichem Druck und nicht allzu schnell ins Filter gepumpt werden, damit sich die Treber gleichmäßig in die Kammern einlegen und diese sich bis obenhin gleichmäßig füllen können. Vorderwürze und Nachgüsse sollen mit möglichst wenig Druck gewonnen werden; das Maischefilter ist, wie schon der Name sagt, ein Filter und keine Presse. Die Filtertücher müssen gut durchlässig sein. Wenn sie an Durchlässigkeit verlieren und an Läuterfähigkeit einbüßen, müssen sie durch Kochen mit Soda- oder Seifensteinlösung wieder porös und durchlässig gemacht oder durch neue ersetzt werden. Wenn das Maischefilter irgendwie versagt oder seine volle Schuldigkeit nicht tut, so ist nicht das System, sondern die Handhabung schuld.

Die Läuterdauer beträgt beim Maischefilter $1^1/_2-2^1/_2{}^h$. Da das Maischefilter feineres Schrot zu verarbeiten gestattet als der Läuterbottich, ist die Extraktausbeute, die das Maischefilter gewährleistet, höher als die mittels des Läuterbottichs erzielte. Diese beiden Faktoren, Mehrausbeute und Zeitersparnis, welch letztere auf den ganzen Brauereibetrieb im günstigen Sinne, auch in wirtschaftlicher Beziehung, einwirken kann, verbunden mit der weiteren Tatsache, daß man beim Maischefilter mit weniger Auslaugewasser als beim Läuterbottich bei gleichem Auslaugeeffekt auskommt, machen das Maischefilter zu einem idealen Läuterapparat, dem die Zukunft gehört.

Die Treber. Die Menge der beim Maischen nicht in Lösung gegangenen Bestandteile des Malzes, der Treber, richtet sich nach der Beschaffenheit des Malzes und dessen Ausbeutung an Extraktstoffen. Helle Malze geben weniger Treber als dunkle; das mag einesteils daher kommen, weil die hellen Malze weiter ausgebeutet werden, andernteils auch daher, weil zur Herstellung der dunklen Malze im allgemeinen lieber etwas eiweißreichere und kleinkornigere, also spelzenreichere Gersten verwendet werden. 100 *kg* Malz liefern etwa 125—130 *kg* nasse Treber mit 75—80% Wassergehalt. Die mittlere Zusammensetzung der Treber ist etwa folgende.

Wasser	80,00%	Rohfaser	3,50%
Rohprotein	4,60%	Asche	1,00%
Rohfett	1,00%	Phosphorsäure	0,34%
Stickstofffreie Extraktstoffe	9,6 %	Kali	0,03%

Sie sind ein ausgezeichnetes Viehfutter, insbesondere für Rindvieh und Schweine. Wenn sie nicht sofort frisch verfüttert werden können, müssen sie getrocknet werden. Dies geschieht auf eigens konstruierten Trebertrockenapparaten. 100 *kg* Einmaischung liefern 130 *kg* Naßtreber und 33 *kg* Trockentreber. Die Trockenkosten belaufen sich, je nachdem nur mit Abdampf oder auch mit Hinzunahme von Frischdampf gearbeitet wird, auf 10—20 Pf für den Zentner Malzschüttung. Die Trockentreber haben etwa folgende Zusammensetzung.

Wassergehalt	10%	Stickstofffreie Extraktstoffe	42%
Eiweiß	20%	Rohfaser	16%
Fett	7%	Asche	5%

Die Maischefiltertreber sind ärmer an stickstofffreien Extraktstoffen, aber reicher an Eiweiß als die Läuterbottichtreber.

III. Das Würzekochen.

Wenn die Würze mit den Treberauslaugewässern oder Nachgüssen in der Wurzpfanne vereinigt ist, wird sie mit Hopfen gekocht Der Zweck des Kochens der Würze mit Hopfen ist ein mehrfacher.

1. Zerstorung der Enzyme, insbesondere der Diastase,
2. Konzentration der Wurze,
3. Sterilisation der Würze,
4. Ausfällung der gerinnbaren Eiweißstoffe und Umsetzung der Erdsalze,
5. Überführung der löslichen Bestandteile des Hopfens in die Würze

Zu 1 Die Diastase wird bereits vor dem Kochen der Wurze zum großen Teil zerstort Ihre Vernichtung ist notwendig zur Beschrankung der Garung auf den Zucker, bei Gegenwart wirksamer Diastase wurden andernfalls die Dextrine ebenfalls ganz oder doch zum großten Teile mitvergoren

Zu 2 Im Interesse einer guten Ausbeute ist man gewohnlich genotigt, die Treber weitgehend auszulaugen, die hierdurch bedingte reichliche Verwendung von Wasser und Verdunnung der Wurze in der Pfanne notigt dann wieder zur Konzentrierung der Wurze durch Kochen. Durchschnittlich verkochen gute Kocheinrichtungen etwa 5–7% Wasser aus der Wurze in 1^h, so daß unter den heute noch vielfach herrschenden Verhaltnissen eine Kochdauer von 2^h notwendig ist, um die Ausschlagwurze auf die gewunschte Konzentration zu bringen

Zu 3. Die Wurze ist eine saure Flussigkeit, in der selbst die gegen kochendes Wasser widerstandsfahigen Bakterien in kurzer Zeit absterben Nach 15' langer Kochdauer ist die Bierwürze steril

Zu 4 Durch das Kochen der Wurze werden die gelosten koagulierbaren Eiweißstoffe aus der Wurze in Form unloslicher Flocken ausgeschieden Zunachst trubt sich die Wurze beim Ankochen schleierig, spater treten infolge der in der kochenden Wurze herrschenden Bewegung die Ausscheidungen zu Flocken zusammen, besonders wenn man die Wurze aus dem Kochen bringt und „abstehen" laßt Diese Scheidung der unloslichen Wurzebestandteile von der Würze selbst nennt man „Bruch".

In den meisten Fallen, zumal bei der Verarbeitung gut geloster Malze nach langerem Maischverfahren, beteiligen sich alle nicht im Wasser gelosten Stoffe an der Bruchbildung, derart, daß die sich vom Trub abhebende Wurze krystallfein ist („feuriger Bruch") Bei kurzgewachsenen, weniger weit aufgelosten und frischen, nicht abgelagerten Malzen findet — wenn man der Beschaffenheit dieser Malze nicht durch geeignete Maischverfahren Rechnung tragt – keine so scharfe Scheidung statt Neben dem eigentlichen grobflockigen Bruch bleiben noch gewisse Stoffe in unendlich feiner Verteilung in der Wurze, die dadurch schleierig getrubt erscheint Auch „kleistertrübe" Wurzen haben oft keinen feurigen Bruch beim Ausschlagen. Guter Bruch bei Beendigung des Wurzekochens wird mit Recht vom Brauer gern gesehen

Auf das Ausfallen der Eiweißstoffe beim Wurzekochen ist die Aciditat der Wurze von großem Einfluß Da diese nicht nur vom Maischverfahren und dem Charakter des Malzes abhangt, sondern auch von dem Gehalt des Malzes an loslichen Erdsalzen sowie von dem Gehalt des Wassers an Erdsalzen, so sind die Bedingungen, unter denen eine vollstandige Ausscheidung der koagulierbaren Eiweißstoffe oder guter Bruch und Glanz der Wurze beim Hopfenkochen erzielt werden, nicht einfach und ubersichtlich, sondern recht verwickelt Im allgemeinen durfte eine Kochdauer von 2^h fur die Ausfallung der Eiweißstoffe ausreichend sein

Zu 5 Von den Hopfenbestandteilen, die beim Kochen in die Wurze ubergehen, kommen neben den Gerbstoffen, die leicht loslich sind, in erster Linie die Bitterstoffe als ausschlaggebende Wertbestandteile in Betracht, die Bittersauren und die Harze Die Bittersauren gehen nur sehr schwer in kolloide Losung und fallen in der Kalte und insbesondere wahrend der Garung infolge des Anwachsens des Sauregrades des Bieres so gut wie restlos aus Beim Kochen gehen die krystallinen Bittersauren in die entsprechenden Harze und weitere Spaltprodukte uber, die sich ebenfalls in kolloider Form, aber viel feiner verteilt, in der Wurze losen, wahrend der Garung und Lagerung ebenfalls ausflocken, aber lange nicht in dem Maße wie die Bittersauren, sondern zum Teil im Bier verbleiben und diesem, je nach der Hopfengabe, den mehr oder weniger bitteren Geschmack verleihen. Zur Uberfuhrung der Hopfenbittersauren in die Abbauprodukte gehort eine gewisse Kochdauer, die nicht unter 2^h bemessen werden soll Kurzere Kochdauer bedeutet meistens Hopfenverschwendung. Der Abbau vollzieht sich leichter in Kochflussigkeiten, deren *pH* etwas im Alkalischen (bei etwa *pH* 8) liegt, als in der sauren Wurze, deren *pH* zwischen 5,5 und 6 liegt Beim Hopfenkochen wird die Wurze sauer, ihr *pH* fallt um einige Zehntel Diese Aciditatssteigerung ruhrt her von der Zufuhrung der sauren Hopfenbestandteile und der Ausscheidung alkalischer Puffer (Eiweißstoffe, Phosphate). Das Hopfenol, das an sich im Bier kein wunschenswerter Bestandteil ist, ist fluchtig und wird auch bereits bei kurzerer Kochdauer ausgetrieben Es ist jedoch moglich, daß gewisse Bestandteile desselben – das Hopfenol ist ein Gemisch der verschiedenartigsten fluchtigen Substanzen – beim Kochen in aromatische, weniger oder nicht fluchtige Stoffe ubergefuhrt werden, die dem Bier das bekannte und beliebte „Hopfenbukett" verleihen

Die Hopfengabe

Für die Menge des zu verwendenden Hopfens sind verschiedene Faktoren maßgebend.

a) Der Charakter des zu erzeugenden Bieres Es gibt stark gehopfte und schwach gehopfte Biere. Dunkle Biere sind stets schwach zu hopfen; malz-

aromatische dunkle und hoherprozentige helle Biere vertragen keine ausgesprochene Hopfenbittere Helle Biere von mittlerer Stärke werden zumeist stärker gehopft, ausgesprochene Hopfenbiere mit starker Hopfengabe sind die Biere vom böhmischen Typus. Niedrigvergärende Biere dürfen nur schwach gehopft werden.

b) Die Ansprüche der Konsumenten, die sehr verschieden sind, und denen unter allen Umständen Rechnung getragen werden muß.

c) Die Beschaffenheit des Hopfens. Leichter oder alter, schlecht gelagerter Hopfen erfordert zur Erzeugung des gleichen Bittergrades eine größere Hopfengabe als junger, schwerer und ausgiebiger Hopfen

d) Die Hopfenkochdauer Soll der Hopfen nur kurze Zeit gekocht werden, so ist eine stärkere Hopfengabe erforderlich als bei gründlichem, langem Auskochen des Hopfens

e) Die Beschaffenheit des Malzes. Dunkle Malze vertragen keine hohe Hopfengabe, das gleiche ist der Fall bei hellen, sehr weitgehend oder zu weit gelösten Malzen, etwa vom Dortmunder Typus. Die Biere aus solchen Malzen würden mangels genügender Menge an den die Hopfenharztröpfchen einhüllenden kolloidalen hochmolekularen Eiweißstoffen bei stärkeren Hopfengaben viel zu bitter schmecken. Hartbitter würden bei starker Hopfengabe die Biere aus kurz gewachsenen oder schlecht gelösten Malzen aus beiläufig denselben Gründen schmecken. Sehr gut für hohe Hopfengabe eignen sich die zwar kurz gewachsenen, aber doch normal gelösten Malze vom böhmischen Typus.

f) Die Lagerkellertemperatur und das Alter des Bieres. Durch die Gärung und die Nachgärung wird das Bier durch Ausscheidung von Hopfenharz entbittert Je länger die Nachgarung dauert, z. B. bei sehr lange lagernden Bieren, oder je intensiver sie verlauft, z. B. bei warmen Lagerkellern, umso stärker muß das Bier gehopft werden

g) Die Zusammensetzung des Brauwassers. Von ausschlaggebendem Einfluß auf den Bittergrad des Bieres und mitbestimmend für die Hopfengabe sind die Salze des Brauwassers Weiche Wasser oder gipshaltige Wasser vertragen und erfordern eine stärkere Hopfengabe Der Hopfengeschmack ist in diesem Falle auch bei höheren Hopfengaben edelbitter Ausgesprochene Carbonatwässer machen eine hohe Hopfengabe unmoglich. Sie verleihen dem Bier unter Umstanden schon bei mäßiger Hopfengabe einen hochst unangenehmen, rauhbitteren Geschmack Dies ist voraussichtlich darauf zuruckzufuhren, daß die Carbonate des Wassers die Acidität der Würze zu weit heruntersetzen und daß infolgedessen keine vollkommene Ausscheidung der Eiweißstoffe, die von einer gewissen Acidität abhangig ist, stattfinden kann Ein Teil dieser Eiweißstoffe bleibt in unendlich feiner Form im Bier Das Hopfenharz, das anderenfalls zur Ausscheidung gelangt ware, schlagt sich auf den unendlich kleinen und zahlreichen, eine riesige Oberfläche bietenden amorphen Korperchen nieder und kommt dann beim Trinken auf der Zunge in höchst unangenehmer Weise zur Geltung Aus Carbonatwassern lassen sich niemals Hopfenbiere vom Pilsener Typus herstellen, und es ist kein Zufall, daß das Pilsener Brauwasser ein sehr weiches, vor allem sehr carbonatarmes Wasser ist Das Munchener Brauwasser ist ein Carbonatwasser Aber einerseits werden die Carbonate durch die erheblich saueren Münchener Malze neutralisiert, andererseits verwendet man in Munchen fur die Herstellung des dunklen Bieres nur maßige Hopfenmengen

Der Hopfengeschmack des Bieres hangt also von vielerlei Faktoren ab Gewisse niedrig vergarende Hefen erzeugen gegenuber hoch vergärenden stets bittere Biere Das mag mit der Acidität des Bieres zusammenhängen, die ihrerseits wiederum bestimmend ist für die Ausscheidung der Hopfenharze wahrend der Gärung und Lagerung. Hoher vergarende Biere haben stets eine hohere Acidität als niedrig vergorene Sie schmecken deswegen auch stets schneidiger und sind edler im Bitter als letztere. Der Kohlensauregehalt des Bieres, abhängig von der Zusammensetzung

der Würze, der Führung der Nachgärung, dem Alter des Bieres, der Kellertemperatur, ist von Einfluß auf den Hopfengeschmack. Die Hopfengabe läßt sich also keineswegs allgemein schablonenmäßig normieren, sondern sie muß nach den Verhältnissen bemessen werden. Im allgemeinen verwendet man für Münchener Bier etwa 150—200 *g*, für Dortmunder Bier 200—250 *g*, für die schwächer gehopften hellen Lagerbiere 250—300 *g* und für die ausgesprochenen Hopfenbiere von Pilsener Charakter 400—450 und mehr *g* Hopfen auf 1 *hl* Bier.

Das „Ausschlagen" der Würze. Wenn die Würze in der Pfanne mit dem Hopfen zwecks Konzentration, Hopfung und Ausscheidung der geronnenen Eiweißstoffe und Phosphate genügend gekocht ist, wenn sie „gar" gekocht ist, zieht man bei Feuerkochung das Feuer heraus bzw. stellt man bei Dampfkochung den Dampf ab und bringt auf diese Weise die Würze aus dem Kochen. Wenn sich der Würzespiegel beruhigt hat, entnimmt man zunächst mittels des „Schauglases" eine Würzeprobe heraus zur Beobachtung des „Bruches" und Glanzes, stellt ferner mittels einer „Abstechvorrichtung" (graduierter Meßstab) die Würzemenge fest und entnimmt gleichzeitig eine Würzeprobe zur Bestimmung des Extraktgehaltes. Dann wird die Würze „ausgeschlagen", d. h. man läßt sie durch das geöffnete Ventil zum Hopfenseiher, der den in der Würze verteilten ausgekochten Hopfen zurückhält, und führt sie von da einer Zentrifugengruppe zu, die sie entweder auf das Kühlschiff oder in ein Heißwürzesammelgefäß befördert. Als Hopfenseiher benutzt man zweckmäßig den Hopfenmontejus, in dem der ausgekochte Hopfen oder die Hopfentreber — 1 *kg* trockener Hopfen imbibiert 6,7 *l* Flüssigkeit — mit heißem Wasser ausgelaugt und von dem anhaftenden Extrakt befreit werden, worauf die Treber aus ihm mit Dampfdruck entfernt werden.

Die Bestimmung der Sudhausausbeute.

Es ist die Aufgabe der Sudhausarbeit, die extraktliefernden Bestandteile des Malzes so weit als möglich in Form von Würze (Extraktlosung) zu gewinnen, d h. der theoretischen Ausbeute so nahe als möglich zu kommen. Um die Sudhausarbeit nach dieser Richtung hin beurteilen zu können, muß einerseits das Malz im Laboratorium auf seine Extraktergiebigkeit untersucht, andererseits die in der Praxis erzielte Extraktausbeute bestimmt werden. Die an beiden Stellen erhaltenen Ausbeutewerte werden miteinander verglichen.

Zur Bestimmung der Extraktausbeute im Sudhaus braucht man folgende Daten. die Schüttung, die Menge Ausschlagwurze und den Extraktgehalt der Wurze. Die Schüttung wird auf der steueramtlich geeichten automatischen Malzwage festgestellt. Der Inhalt der Pfanne wird durch Auswiegen mit Wasser genau bestimmt. Der Extraktgehalt wird entweder mittels eines sehr exakten Reform-Saccharometers der VERSUCHS- UND LEHRANSTALT FUR BRAUEREI in Berlin mit einem Extraktprozentumfang von 2—3% oder aus dem pyknometrisch ermittelten *spez. Gew.* unter Benutzung der amtlichen Zuckertabelle festgestellt

Das in der Pfanne beim Ausschlagen ermittelte Würzemaß entspricht nicht den tatsachlichen Verhaltnissen In der Pfanne sind außer der Wurze noch andere raumeinnehmende Stoffe. Hopfen und Trub, dann befindet sich die Würze in heißem Zustande, in Rechnung darf nur das Volumen gesetzt werden, das die Wurze bei 20° hat Die Pfanne ist kalt vermessen, beim Erhitzen dehnt sie sich aus und verandert ihr Volumen Es sind demgemaß verschiedene Reduktionen zu machen, diesen tragt man insgesamt Rechnung, indem man nach dem Vorschlag von WINDISCH, der steueramtliche Anerkennung gefunden hat, von dem beim Ausschlagen ermittelten heißen Wurzevolumen 4% abzieht

Die Sudhausausbeute E berechnet sich alsdann aus der Schuttung (Ztr), der Anzahl Hektoliter Wurze (hl) und dem Extraktgehalt der Wurze S nach folgender Formel $E = \frac{2 \cdot S \cdot d \cdot hl \cdot 0{,}96}{Ztr}$, wobei d das dem jeweiligen Extraktgehalt der Wurze entsprechende *spez Gew* ist Das Produkt $2 \cdot S \cdot d \cdot 0{,}96$

ist eine für jeden einzelnen Extraktgehalt feststehende Zahl. Man nennt es „Ausbeutefaktor“ F, so daß die Formel lautet $E = \frac{F \cdot hl}{Ztr}$ %. Die Sudhausausbeutefaktoren hat man für Extraktgehalte der Würze von 6–16% berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. Nachstehend ein Auszug aus dieser Tabelle für einen Extraktumfang von 10–14%, in den die allermeisten Biere hineinfallen

Sudhausausbeutefaktoren (F) für Würzen von 11–14%

Sacchar.-Anzeige % Bllg	Ausbeutefaktor F	Sacchar.-Anzeige % Bllg	Ausbeutefaktor F	Sacchar.-Anzeige % Bllg.	Ausbeutefaktor F	Sacchar.-Anzeige % Bllg	Ausbeutefaktor F
10,00	19,98	11,05	22,17	12,05	24,27	13,05	26,39
10,05	20,08	11,10	22,27	12,10	24,37	13,10	26,50
10,10	20,18	11,15	22,38	12,15	24,48	13,15	26,60
10,15	20,28	11,20	22,48	12,20	24,59	13,20	26,71
10,20	20,39	11,25	22,59	12,25	24,69	13,25	26,81
10,25	20,49	11,30	22,69	12,30	24,80	13,30	26,92
10,30	20,60	11,35	22,80	12,35	24,90	13,35	27,03
10,35	20,70	11,40	22,91	12,40	25,01	13,40	27,14
10,40	20,80	11,45	23,01	12,45	25,11	13,45	27,25
10,45	20,91	11,50	23,11	12,50	25,22	13,50	27,35
10,50	21,01	11,55	23,21	12,55	25,33	13,55	27,46
10,55	21,12	11,60	23,32	12,60	25,43	13,60	27,56
10,60	21,23	11,65	23,42	12,65	25,54	13,65	27,67
10,65	21,33	11,70	23,53	12,70	25,64	13,70	27,77
10,70	21,44	11,75	23,64	12,75	25,75	13,75	27,88
10,75	21,54	11,80	23,74	12,80	25,86	13,80	27,99
10,80	21,65	11,85	23,85	12,85	25,97	13,85	28,10
10,85	21,75	11,90	23,95	12,90	26,07	13,90	28,20
10,90	21,85	11,95	24,06	12,95	26,18	13,95	28,31
10,95	21,96	12,00	24,16	13,00	26,29	14,00	28,42
11,00	22,06						

Beispiel Schüttung 20 *Ztr*, Ausschlagwürze 60 *hl*, Extraktgehalt der Würze 12%,

$$\text{Ausbeute} = \frac{F_{12} \cdot hl}{Ztr} = \frac{24{,}16 \cdot 60}{20} = 72{,}5\,\%.$$

Um jede Rechnung zu ersparen, benutzt man den „Ausbeuteschieber“ nach WINDISCH, der es gestattet, die Ausbeuteberechnung nach vorstehender Formel in einem Bruchteil einer Minute durchzuführen.

Die Sudhausausbeute soll mindestens die Laboratoriumsausbeute aus dem Schrot erreichen, beim Arbeiten mit dem Maischefilter muß mindestens die Laboratoriumsausbeute aus dem Mehl erreicht werden

IV. Das Kühlen der Würze

Die heiße Würze wird nach beendigtem Kochen über dem Hopfenseiher „ausgeschlagen“. Der Hopfen wird zurückgehalten, die Würze mit den beim Kochen ausgeschiedenen Eiweißstoffen (Trub) geht durch und wird auf das Kühlschiff gepumpt. Dieses ist eine rechteckige flache Schale, die aus glatten Eisenblechen zusammengesetzt ist (s Abb. 126). Auf dem Kühlschiff wird die Würze gekühlt, geklärt, gelüftet und konzentriert. Die Höhe der Würzeschicht ist meist 10–15 *cm* Die Kühlung der Würze erfolgt durch die darüber hinstreichende Luft bzw durch die dabei bewirkte Verdampfung. Diese ist bei bewegter, kalter, trockener Luft so stark, daß der Extraktgehalt der Würze bis zu 1% zunimmt. Will man die Verdunstung noch beschleunigen, so hat man für eine gute Luftbewegung oberhalb des Würzespiegels zu sorgen, oder man schleudert die Würze durch Düsen fein verteilt auf das Kühlschiff. Ein wesentliches Moment ist, daß beim

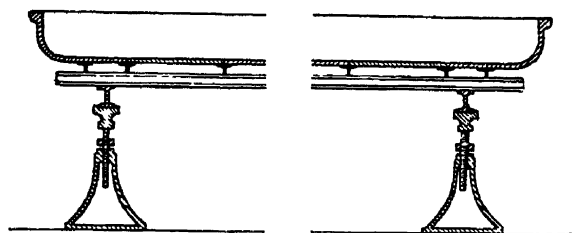



Abb 126 Kühlschiff

Aufpumpen der Würze auf das Kühlschiff die Temperatur plötzlich um 30—40° fällt· die Würze wird abgeschreckt. Das hat auf die Vollkommenheit der Trubabscheidung einen großen Einfluß; ferner wird dadurch ein Nachdunkeln vermieden.

Die Würze ist infolge der starken Abkühlung an der Oberfläche in einer starken inneren Bewegung: die darin verteilten Trubteilchen machen eine lebhafte auf- und absteigende Bewegung, ballen sich dabei in groben Klümpchen zusammen, die auf ihrem Wege die fein verteilten Substanzen mitnehmen und zu Boden führen. Bald liegt der Trub in dichter, fester Schicht am Boden des Kühlschiffes, die Würze steht klar und dunkel darüber: sie „steht schwarz" oder hat einen „schwarzen Spiegel", wenn bis dahin alles normal verlaufen war. Klärt sich die Würze nicht so vollkommen auf dem Kühlschiff, so sieht sie nicht schwarz aus, sondern rötlich, sie „steht fuchsig" auf der Kühle. Das deutet auf Fehler in der Malzbereitung oder beim Maischen.

Beim Aufpumpen und Stehen auf dem Kühlschiff wird die Würze ausgiebig gelüftet. Man nimmt an, daß ein Teil des Sauerstoffs chemisch gebunden wird. Daß die Lüftung der Würze in diesem Stadium günstig ist, lehrt die Erfahrung; welcher Art aber die Veränderungen der Würze hierbei sind, ist noch eine offene Frage. Allzu reichliche Lüftung soll vermieden werden. Vielleicht trägt auch der Umstand, daß aus der in dünner Schicht aufgetragenen Würze mit den Wasserdämpfen unfeine Geruchsstoffe entweichen, zur Veredlung der Würze bei.

Die Benutzung des Kühlschiffes hat neben entschieden großen Vorteilen auch Nachteile, den z. B., daß es nicht sparsam kühlt, indem die Wärme der Würze auf die Luft übertragen und nicht nutzbar gemacht wird; doch wird dieser Nachteil reichlich aufgewogen dadurch, daß das Kühlschiff die Würze kostenlos konzentriert. Ein Nachteil des Kühlschiffes ist aber die Infektionsgefahr, der es die Würze aussetzt, wenn diese mit großer Oberfläche längere Zeit der meistens mit schädlichen Keimen geschwängerten Luft preisgegeben ist. Diese Gefahr kann man dadurch beseitigen oder doch verringern, indem man die Würze nicht zu lange auf dem Kühlschiff stehen läßt, sondern sie von diesem herunterläßt, wenn sie noch Temperaturen aufweist, bei denen die in die Würze gelangenden Keime abgetötet werden, das sind Temperaturen nicht unter 60—65° Im allgemeinen aber ist die Infektionsgefahr auf dem Kühlschiff unbedeutend und nicht von üblen Folgen begleitet. Die Hauptmenge der Würze verläßt, auch wenn sie längere Zeit steht, das Kühlschiff praktisch steril Überdies ist die gehopfte saure Bierwürze kein guter Nährboden für die Bakterien, insbesondere für den Hauptkeimfeind, die Sarcina; erst wenn sie sich im Betrieb festgesetzt und „akklimatisiert" haben, werden sie dem Bier gefährlich. Der Brauer, der seinen Betrieb durch unausgesetzte Reinigung und Desinfektion sauber hält, hat von den Infektionen auf dem Kühlschiff wenig zu fürchten.

Bei sehr ungünstiger Lage des Kühlschiffes und infolgedessen großer Infektionsgefahr ist man vielfach bestrebt, das Kühlschiff durch sog Kühlschiffersatzeinrichtungen, die die Infektionsgefahr ausschließen, zu ersetzen. Es handelt sich in der Hauptsache bei diesen Kühlschiffersatzapparaten um geschlossene Sammelbottiche, in die die Würze steril hineingelangt und in denen sie auch steril bleibt Wird das Bier, ehe es in diese Bottiche gelangt, nicht abgeschreckt, so ist die Trubausscheidung keine vollkommene; der Trub setzt sich dann auch im Bottich nicht so vollkommen ab und gelangt mit der Würze in die Gärbottiche, wo er die Hefe verunreinigt und verschmiert, was schlechte Gärungen zur Folge haben kann, ebenso Geschmacksfehler des Bieres (Trubgeschmack). Bislang existiert noch keine Kühlschiffersatzeinrichtung, die das Kühlschiff in allen seinen wichtigen Funktionen ersetzt Sie sind im Verschwinden begriffen.

Die Würze verläßt sowohl das Kühlschiff als auch die Kühlschiffersatzapparate mit einer erheblich höheren Temperatur, als derjenigen, bei der sie zur Gärung mit Hefe angestellt wird, entspricht. Sie wird mit besonderen Kühlapparaten auf

Anstellungstemperatur (5—6°) heruntergekühlt. Es gibt geschlossene und offene (sog. Berieselungs-) Kühler. Letztere sind die gebräuchlicheren. Sie bestehen aus parallel untereinander angeordneten, geraden Kupferrohren, über die die Würze herabrieselt. Um ein Spritzen der Würze beim Herablaufen zu verhüten und eine große Kühlfläche zu erhalten, ordnet man die Rohre in Wellenform an. Die einzelnen Rohre sind an den Enden durch sog. Kammern verbunden. Als Kühlmittel dient gewöhnliches Brunnen- und gekühltes Salz- oder Süßwasser; ersteres fließt durch die oberen, letzteres durch die unteren Rohre. Abb. 127 stellt einen derartigen sog. doppelten Berieselungsbierkühler dar.

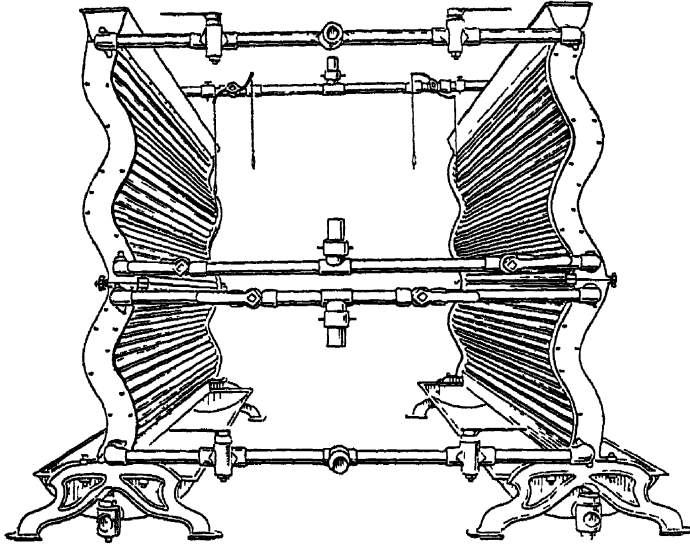



Abb. 127. Doppelter Berieselungskühler.

Der Bierkühler muß, da er eine Infektion des Bieres ermöglicht, in einem leicht sauber zu haltenden Raum aufgestellt werden. Um die Infektion zu verhüten, verwendet man auch stellenweise geschlossene Kühler, die als Röhrenkühler ausgebildet sind. Das Bier zirkuliert in Kupferrohren, die außen vom Kühlwasser umspült werden. Ein Übelstand bei diesen Kühlern ist die erschwerte Reinigung.

Der nach dem Ablaufen der Würze vom Kühlschiff oder aus dem Kühlschiffersatzapparat am Boden sitzende Trub, auch „Geläger“ genannt, wird mittels Gummischieber zusammengefegt und entweder durch einen „Trubsack“ filtriert oder durch eine Trubpresse abgepreßt. Der zurückbleibende Trub enthält im ersteren Fall 1 *l*, im letzteren $^1/_2$ *l* Würze auf den Zentner vermaischten Malzes, die als Schwand verlorengehen.

Der Trub besteht zu etwa 60—70% aus Eiweiß, im übrigen aus Phosphaten von Kalk, Magnesia, ferner aus Zellstoff, Hopfenharz u. a. m.

Garkellerausbeutefaktoren für Würzen von 10—14% (*F*)

Sacchar.-Anzeige % Bllg	Ausbeutefaktor *F*	Sacchar.-Anzeige % Bllg.	Ausbeutefaktor *F*	Sacchar.-Anzeige % Bllg	Ausbeutefaktor *F*	Sacchar.-Anzeige % Bllg	Ausbeutefaktor *F*
10,00	20,81	11,05	23,09	12,10	25,39	13,15	27,71
10,05	20,92	11,10	23,20	12,15	25,50	13,20	27,82
10,10	21,02	11,15	23,31	12,20	25,61	13,25	27,93
10,15	21,13	11,20	23,42	12,25	25,72	13,30	28,04
10,20	21,24	11,25	23,53	12,30	25,83	13,35	28,16
10,25	21,35	11,30	23,64	12,35	25,94	13,40	28,27
10,30	21,46	11,35	23,75	12,40	26,05	13,45	28,38
10,35	21,57	11,40	23,86	12,45	26,16	13,50	28,49
10,40	21,67	11,45	23,96	12,50	26,27	13,55	28,60
10,45	21,78	11,50	24,07	12,55	26,38	13,60	28,71
10,50	21,89	11,55	24,18	12,60	26,49	13,65	28,82
10,55	22,00	11,60	24,29	12,65	26,60	13,70	28,93
10,60	22,11	11,65	24,40	12,70	26,71	13,75	29,04
10,65	22,22	11,70	24,51	12,75	26,82	13,80	29,16
10,70	22,33	11,75	24,62	12,80	26,94	13,85	29,27
10,75	22,44	11,80	24,73	12,85	27,05	13,90	29,38
10,80	22,55	11,85	24,84	12,90	27,16	13,95	29,49
10,85	22,65	11,90	24,95	12,95	27,27	14,00	29,60
10,90	22,76	11,95	25,06	13,00	27,38		
10,95	22,87	12,00	25,17	13,05	27,49		
11,00	22,98	12,05	25,28	13,10	27,60		

Die Berechnung der Garkellerextraktausbeute Vom Kuhler lauft die Würze mit 5–6° in den „Anstellbottich“ Dieser ist gewohnlich geeicht und gestattet infolgedessen eine bequeme Feststellung der Wurzemenge Eine Reduktion des Wurzevolumens vorzunehmen, ist nicht notig· Hopfen und Trub fehlen, und die Umrechnung auf 20° erubrigt sich, weil sie rechnerisch nur ganz unbedeutend zum Ausdruck kàme und deshalb vernachlassigt wird. Die Garkellerausbeute berechnet sich nach derselben Formel wie die Sudhausausbeute $A = \frac{F\ hl}{Ztr}$, jedoch stellen im vorliegenden Fall die Ausbeutefaktoren *F*, die in vorstehender Tabelle zusammengestellt sind, die wirklichen, nicht um 4% reduzierten Produkte aus den doppelten Extraktprozenten der Wurze und dem dazugehorigen *spez. Gew.* dar

III. Die Hauptgärung der Würze.

Die aus dem Malz beim Brauprozeß gewonnene Würze wird durch Gärung in Bier übergeführt. Als Gärungserreger dient die Bierhefe, Saccharomyces cerevisiae, als Garungssubstrat dienen die vergärbaren Kohlehydrate (Zucker) und die vergärbaren Stickstoffsubstanzen (Amide, Aminosäuren, Ammoniaksalze) der Würze. Bei der Bierbereitung ist die Garung nicht nur so zu leiten, daß das Endprodukt, das Bier, in bezug auf seine Qualität allen Anforderungen entspricht, sondern es muß auch dafür gesorgt werden, daß die Hefe möglichst rein und garkräftig erhalten bleibt.

Die Bierhefe.

Die Biergärung ist eine Alkoholgärung, bei der der Zucker der Bierwürze durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Bei der alkoholischen Gärung der Bierwürze treten außer diesen Hauptprodukten noch eine Anzahl von Garungsnebenprodukten auf, die zum Teil dem Zerfall des Zuckers (Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Glycerin), zum Teil der Aufspaltung der stickstoffhaltigen Nährstoffe der Würze durch die Hefe entstammen (Milchsäure, höhere Alkohole, Ester u.s.w.).

Die Bierhefe, die der Brauer auch Samenhefe oder „Satz“ oder auch „Zeug“ (der Bierzeug) nennt, ist eine Kulturhefe, Saccharomyces cerevisiae, die aber viele Arten und Rassen umfassen kann, die auf die Gärungserscheinungen und die Eigenschaften des Bieres von ganz verschiedener Wirkung sein können. Der Brauer muß daher unter ihnen eine Auswahl treffen und die für seine Verhältnisse zweckdienlichste verwenden.

Neben der Kulturhefe gibt es auch noch sog. „wilde“ Hefen, von denen einige mit Sicherheit als dem Geschmack und der Haltbarkeit des Bieres schädlich erkannt sind; es sind „Krankheitshefen“, die unter allen Umständen aus der Kulturhefe und dem Bier fernzuhalten sind[1]

Hansen hat bereits im Jahre 1883 den Nachweis geliefert, daß es mehrere Arten und Rassen von Kulturhefe gibt, die ein verschiedenes Verhalten bei der Gärung zeigen, er hat ferner als erster nachgewiesen, daß die Kulturhefen öfter durch wilde Hefen verunreinigt sind und daß diese viel häufiger als die Bakterien die gefährlichsten Krankheiten im Bier verursachen.

Die Krankheitshefen sind zum Teil von anderer morphologischer Beschaffenheit als die Kulturhefen und können von diesen mikroskopisch unterschieden werden. Doch trifft das keineswegs immer zu. Noch weniger kann man die einzelnen Kulturheferassen auf diesem Wege voneinander unterscheiden, also durch die Form, die Größe und den Bau der Zelle Zu dieser Unterscheidung mussen vielmehr die physiologischen Vorgange: Ascosporenbildung, Hautbildung, Verhalten gegen verschiedene Zuckerarten u. s w herangezogen werden.

Die kunstliche Hefenreinzucht. Die Erkenntnis, daß es nicht nur Kulturhefe, sondern auch Krankheitshefen gibt, die Schaden bringen konnen und aus der Bierfabrikation ausgeschlossen werden müssen, daß ferner die Kulturhefe, wie sie als „Satz“ in den Brauereien benutzt wird, keine einheitliche Hefe ist, sondern ein Hefengemisch darstellt aus teils erwünschten, teils unerwünschten Arten, ließ in der Brauereipraxis bald das Bedürfnis wach werden, die Samenhefe von den wilden Organismen zu befreien und mit einer einzigen ausgewählten Art zu arbeiten. Als

Mittel hierzu konnte einzig und allein die von HANSEN ins Leben gerufene Reinzucht der Hefe in Betracht kommen.

Die Hefereinzucht geht stets von einer einzigen Hefezelle aus. Diese wird isoliert nach der LINDNERschen Tröpfchenkulturmethode, bei welcher mittels einer Zeichenfeder die schwach hefehaltige Flüssigkeit auf der Unterseite eines Deckgläschens in Tröpfchenform aufgetragen wird, das auf einem hohlen Objektträger mittels Vaseline befestigt wird. Mittels des Mikroskops werden die Tröpfchen, die nur eine Hefenzelle aufweisen, aufgesucht und auf der Oberseite des Deckgläschens mit Tinte markiert. Nach 2 Tagen haben sich aus der einen Zelle bereits mehrere hundert gebildet. Das Tröpfchen saugt man dann mittels eines Stückchens sterilen Fließpapiers auf und gibt dieses nebst

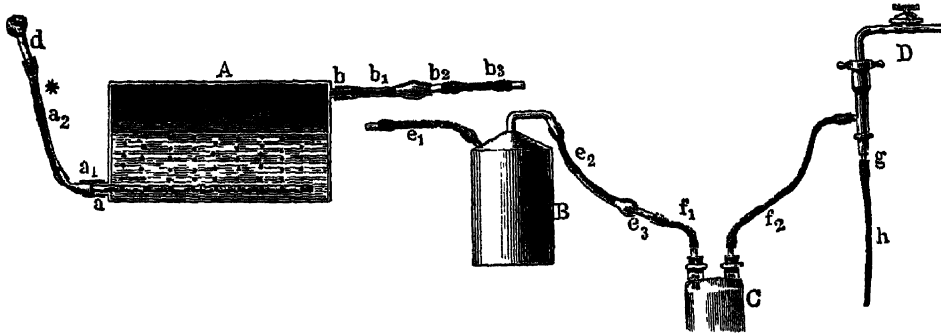



Abb. 128. Kleiner Reinzuchtapparat (System LINDNER).

einem Tröpfchen steriler Würze in ein Gelatineröhrchen. Nach 2–3 Tagen hat sich bereits so viel Hefe gebildet, daß man sie zur Weitervermehrung in einen kleinen PASTEUR-Kolben mit etwa $^1/_4$ *l* Würze übertragen kann. Von hier aus überträgt man die so gewonnene Reinzucht in größere Gärgefäße der Praxis und vermehrt sie allmählich unter möglichst sterilen Bedingungen, bis so viel Reinhefe gewonnen ist, wie man zum Anstellen eines Betriebsbottichs nötig hat.

Der älteste Hefereinzuchtapparat ist der von HANSEN. In Abb. 128 ist der Apparat von LINDNER dargestellt, indem in *A* die Würze sterilisiert und in *B* sich die Reinhefe befindet, *C* ist eine Sicherheitsflasche. Durch die Pumpe *D* kann Luft durch die Apparatur gesaugt, bzw. *B* nach *A* gedrückt werden. Die Luft wird durch Wattefilter b_1, e_3, *d* filtriert.

Die auf diese Weise reingezüchtete Hefe muß im Betrieb so geführt werden, daß sie möglichst lange rein bleibt; denn es ist nicht angängig, für jede Gärung im Brauereibetriebe immer wieder einen frischen Satz Reinzuchthefe zu verwenden; sondern die Hefenernte, die man nach der Durchgärung der Bierwürze erzielt, wird gesammelt und soll möglichst oft weitergeführt werden, ehe sie infolge von Verunreinigung mit fremden Organismen unbrauchbar geworden ist und durch einen frischen Satz Reinzuchthefe ersetzt werden muß.

Soll dieses Ziel erreicht werden, so muß dafür Sorge getragen werden, daß die zur Vergärung mit der Reinhefe angestellten Würzen praktisch steril sind und jede nachträgliche Verunreinigung vermieden wird.

Anfang und Ende der Arbeitsweise mit Reinhefe nach HANSENs System liegt in drei Gedanken:

1. Aussaat von Reinhefe, rein in der Rasse und rein von Spaltpilzen,
2. Verwendung eines sterilen Gärsubstrates (Bierwürze),
3. Abhaltung jeder von außen hinzutretenden Infektion.

Dieses System hat eine Lücke: die „Rasse", sichergestellt in ihrer Abkunft von einer Zelle, stellt nichts Unabänderliches dar, sondern die Eigenschaften der Hefe, abgesehen von den Rasseeigentümlichkeiten, hängen auch von dem physiologischen Zustand der Hefe ab. Die Reinheit der Rasse der Hefe und die Freiheit von anderen Organismen läßt sich gewährleisten, für sterile Würzen kann man Sorge tragen, schon schwerer läßt sich jede von außen kommende Infektion vermeiden, doch gehört dies nicht zum Unmöglichen. Die Praxis hat aber auf diese Möglichkeiten bislang verzichtet und wird es auch noch weiter tun. Sie bediente sich früher und auch heute noch der altbewährten Methoden der Hefenbehandlung im Brauereibetriebe, welche in sich ein natürliches System der Hefenreinzucht darstellen, demgegenüber man das System der Einzellenkultur als das System der künstlichen Reinzucht bezeichnen kann. Das künstliche System beruht in der Negative, das System der natürlichen Hefenreinzucht schafft positive Arbeit. Das künstliche System schließt ab mit der Abhaltung der Infektion, und ist diese doch eingetreten, so verwirft es die Hefe und ersetzt sie durch neue Originalreinzucht. Das natürliche System arbeitet aktiv: seine Hilfsmittel gestatten, eine verunreinigte Hefe zu reinigen. Nur die künstliche Reinzucht führt zur absoluten Reinkultur, ihre Kenntnis ist die Voraussetzung zur Durchführung der natürlichen Reinzucht, denn nur die erstere gibt die Sicherheit der Rassenreinheit und die Möglichkeit zur Identifizierung der Mikroorganismen. Die natürliche Reinzucht kann die absolute Rassenreinheit ergeben, meistenteils werden aber nur Gruppen von Rassen mit gleichartigen Eigenschaften ausgesondert.

Die Hefen. Man unterscheidet Kulturhefen und „wilde" Hefen. Von letzteren hat HANSEN 6 Arten, die zum Teil als Bierkrankheitshefen für die Brauerei Bedeutung haben, ausführlicher beschrieben, 3 Arten von Saccharomyces Pastorianus und 2 Arten von Saccharomyces ellipsoideus und Saccharomyces apiculatus. Für die Bierherstellung von Interesse, weil schädlich, ist noch die Kahmhefe, Mycoderma cerevisiae.

Die Kulturhefen, Saccharomyces cerevisiae, unterscheidet man in untergärige und obergärige Die untergärigen Hefen werden benutzt zur Herstellung der untergärigen Lagerbiere, die obergärigen zur Herstellung von vielen Arten obergäriger Biere, meistens Spezialbiere.

Die untergärigen Hefen oder Unterhefen setzen sich bei der Gärung auf dem Boden des Gefäßes ab (Untergärung), die obergärigen Hefen oder Oberhefen steigen zum größten Teil auf die Oberfläche der gärenden Flüssigkeit empor. Die Untergärung verläuft bei niedrigen Temperaturen, 5—9°, die Obergärung bei höheren Temperaturen, 15—25°. Die Unterhefen vermehren sich durch Sprossung noch bei einer Temperatur von wenig über 0°, die Oberhefen dagegen vermehren sich bei niederen Temperaturen schwierig oder gar nicht.

Mikroskopisch sind beide Hefearten kaum voneinander zu unterscheiden, wohl aber durch ihr Verhalten gegen Raffinose: eine Raffinoselösung wird von der Unterhefe vollständig, von der Oberhefe aber nur zu zwei Dritteln vergoren.

Bezüglich ihrer Gärfähigkeit unterscheidet man hochvergärende und niedrigvergärende Kulturhefen, u. zw. sowohl bei den Oberhefen als auch bei den Unterhefen. Erstere bezeichnet man als Typus FROHBERG, letztere als Typus Saaz. Die hohe und niedrige Vergärung, die diese Hefen erzeugen, sind Rasseneigenschaften, die durch keinen Eingriff bei der Gärführung verwischt werden können. Das schließt nicht aus, daß trotzdem die Hefen vom Typus FROHBERG, die fast ausschließlich in der Praxis der Bierbereitung benutzt werden, im Großbetriebe niedrige Vergärungen bewirken, was aber in diesem Falle auf den augenblicklichen physiologischen Zustand der Hefe oder auf abnormale Zusammensetzung des Gärsubstrates, der Bierwürze, zurückzuführen ist.

Allgemeines über Gärung und Gärungsführung.

Man unterscheidet Untergärung und Obergärung.

Die Untergärung ist äußerlich gekennzeichnet durch die nach unten sich vollziehende Ausscheidung der Hefe sowie durch eine Reihe äußerlich leicht erkennbarer, mit dem Verlauf der Gärung wechselnder, aber typischer Erscheinungsformen, die im ansteigenden Stadium indes weniger oder gar nicht, im abfallenden Stadium der Gärung dagegen ganz deutlich die für die Untergärung charakteristische Eigenart des äußeren Bildes widerspiegeln Zum Unterschied von der Obergärung, bei welcher eine große Zahl von untereinander sehr abweichenden Gärmethoden Anwendung gefunden hat, hat sich bei der Untergärung eine derartige Vielgestaltung nicht ausgebildet, im Gegenteil drängt alles zur Einheitlichkeit und scharf umgrenzten Schablone Die Untergärung wird bezüglich der Temperaturführung, der Hefengabe, der Kühlung u s w nach sehr genau innegehaltenen, in den einzelnen Betrieben den jeweiligen Verhältnissen entsprechend variierten Vorschriften gehandhabt und geregelt. Man gärt bei niederen Temperaturen in kalten Kellern, macht aber bezüglich der nur in geringen Grenzen sich bewegenden Temperaturgrade noch einen Unterschied zwischen kalter und warmer Gärführung Letztere kommt aber immer mehr aus der Übung, die kalte Gärführung behauptet das Feld, sie liefert die feinsten Biere Die Hefe ist allerdings durch die niedrigen Temperaturen im Wachstum und Gärvermögen beschränkt, aber das ist kein Nachteil, eher ein Vorteil. Bei allzu rasch vor sich gehender Hefenvermehrung und zu flott einsetzender Gärung steigt der Säuregrad des Bieres allzu schnell und plötzlich an (das p_H des Bieres fällt zu schroff), die Folge davon sind zu reichliche Ausflockungen kolloider

Eiweißstoffe und leer schmeckende, schlecht schaumhaltige Biere. Das Bier als kolloide Flüssigkeit verträgt keine „Püffe“ ohne Störung des kolloiden Gleichgewichtes. Alle Übergänge und Veränderungen des Milieus müssen sich möglichst langsam abspielen. Die Zeit spielt bei der Bierwerdung von Anbeginn der Gärung ab eine bedeutende Rolle, weil sich alle Vorgänge nur langsam und allmählich abspielen sollen. Die Folge der kalten Gärführung ist eine längere Gärdauer, die sich bei den mittelprozentigen Lagerbieren über 10—12 Tage, bei den stärkerprozentigen Bieren über 14 Tage erstreckt. Infolge der durch die kalte Temperatur beeinflußten und bis zu einem gewissen Grad geregelten Umsatzfähigkeit der Hefe bezüglich der Vermehrung, der Entnahme von Stickstoffverbindungen, Salzen und Kohlehydraten für den Aufbau neuer Zellen, der Spaltung von Zucker und Aminosäuren, der Erzeugung von flüchtigen und nichtflüchtigen Aroma-, Bukett- und Geschmacksstoffen kommt der Untergärung eine grundlegende Bedeutung für die Geschmacksrichtung des fertigen Bieres zu, die noch durch die besonderen Eigenarten der untergärigen Hefen verstärkt wird, so daß die auf dem Wege der Untergärung bereiteten Biere gewisse, meistens allerdings nicht grobsinnlich erkennbare, aber doch der kritischen Zunge bemerkbare Eigentümlichkeiten im Geschmack aufweisen gegenüber den obergärig bereiteten, unter gleichen Bedingungen hergestellten, vergorenen und gelagerten Bieren. Werden indes die Temperaturunterschiede bei der Gärung zwischen Untergärung und Obergärung weit auseinandergerückt, die erstere kalt und die letztere warm geführt, so erhält die Untergärung noch mehr charakteristische Eigenart für die Geschmacksrichtung durch die kalte Temperatur, wie andererseits die Obergärung durch die warme Temperatur, und es müssen notwendigerweise die Grundzüge im Geschmack und Charakter bei beiden noch weiter auseinandergehen.

Bei der Untergärung und den dabei üblichen Gärmethoden vermögen sich die Hefen, ihren physiologischen Eigenschaften entsprechend, je nach der Art ihrer Flockung, der spezifischen Schwere, der früheren oder späteren Beendigung der Gärtätigkeit u. s. w. schichtweise auf dem Boden des Gärbottichs auszuscheiden, so daß eine Trennung und Gewinnung der einzelnen Hefenschichten leicht durchführbar ist (natürliche Reinzucht).

Die O b e r g ä r u n g wird charakterisiert durch den nach oben erfolgenden Ausstoß bzw. Auftrieb der Hefe, wobei es von mehreren, durch die Hand des Praktikers zu regelnden Faktoren abhängt, ob die ganze Hefe ausgestoßen oder ob ein verschieden großer Teil, statt auf der Oberfläche, am Boden des Gärgefäßes abgesondert wird.

Zur Durchführung einer Obergärung sind besondere, auftrieberzeugende obergärige Hefen erforderlich, die ebenso wie die Gärung selbst nach sachgemäßem Verfahren behandelt werden müssen, wenn das obergärige Gärungsbild in vollendeter Form zur Entwicklung kommen soll. Dabei hat sich die Behandlung der Hefe und Gärung auf die möglichste Fernhaltung von Bakterieninfektionen, auf den Schutz vor zu weitgehender Abkühlung und auf Fernhaltung aller derjenigen Faktoren zu richten, die das Auftriebsvermögen und die Vermehrung der Hefe hemmen.

Die Obergärung arbeitet im Unterschiede zur Untergärung mit verschiedenen Gärmethoden, deren Verschiedenartigkeit einerseits durch die Form der Gefäße, andererseits durch die Art der Hefengewinnung und der Ableitung des Ausstoßbieres bedingt und gekennzeichnet wird.

Als Gärgefäße benutzt man entweder Bottiche (Bottichgur) oder Fässer (Faßgur). Die Anwendung der einen oder der anderen Methode ist nicht ohne Bedeutung für den Verlauf der Gärung, für die Beschaffenheit des Bieres und für seine Haltbarkeit. Die Bottichgärung bringt einen besseren Auftrieb und ein vollkommeneres Ausstoßen der Hefe hervor, die nicht mehr in das Bier zurückfällt. Darum entsteht bessere Klärung, geringere Satzbildung, demzufolge auch weniger Gelager und eine geringere Schwandung. Bei der Faßgur ist der Auftrieb schlechter, der Hefeausstoß unvollkommener, da sich die Hefe beim Auftrieb an der Wölbung des Fasses stößt, wieder zurückfällt ins Bier und nun erst allmählich wieder ausgestoßen werden kann, zum erheblichen Teil aber im Bier verbleibt und zu Boden fällt. Sie vermag sich aber nur verhältnismäßig langsam und locker zu setzen. Darum bringt die Faßgur stärkeres Gelager und stärkere Schwandung.

Die Bottichgarung kann kalter gefuhrt werden als die Faßgarung, da der Auftrieb bei der Bottichgarung bei kalteren Temperaturen noch verhaltnismaßig gut vonstatten geht, sobald sowohl fur ausreichende Luftung und reichliche Hefengabe Sorge getragen wird Bei der Faßgarung sind kaltere Temperaturen weit weniger anwendbar. Das Sauerstoffbedurfnis der Hefe wird hier nicht ausreichend befriedigt, da nur durch das enge Spundloch Sauerstoff zutreten kann Der Auftrieb wird deshalb mangelhaft, die Hefe kommt nur schwach zum Ausstoß Das Bier bleibt lange trub, und die Hefe geht zum großten Teil zu Boden Die Garung bleibt unzureichend und zieht sich lange hin. Um bei der Faßgur die Hefe moglichst vollkommen zum Ausstoß zu bringen, ist vor allem erhöhte Gartemperatur anzuwenden; ferner ist kraftige Luftung vor dem Auftrieb notwendig

Bei gleich hoher gunstiger Gartemperatur und gleicher Hefengabe wird die Vergarung in Bottichen niedriger sein als in Fassern, besonders wenn hochvergarende Hefen in Anwendung kommen. Bei niedriger Gartemperatur wird man dagegen bei der Faßgur eher niedrige Vergärung erhalten als bei der Bottichgur, zumal wenn niedrig vergarende Hefe Anwendung findet, da die durch die niedrige Temperatur und den Mangel an Sauerstoff bei der Faßgarung bewirkte Hemmung des Wachstums und der Gärtatigkeit großer ist, trotz der langeren Suspension der Hefezellen, als bei der Bottichgarung

Die Obergärung darf nicht kalt, wenigstens nicht in dem Sinne, wie es bei der Untergarung verstanden wird, gefuhrt werden, da die Garung dann nicht in der für eine regelmäßige Betriebsfuhrung erforderlichen Weise verlaufen und die Hefe nicht zur ausreichenden Neubildung von Zellen, Garkraftbetatigung und Ausscheidung aus dem Bier kommen kann Zur Durchfuhrung der Obergarung sind darum verhaltnismaßig hohe Temperaturen notwendig, die indes in Einzelfällen wieder sehr stark voneinander abweichen konnen, je nachdem es im Hinblick auf die Qualitat des betreffenden Bieres erwunscht oder zulassig ist. Die passendsten Temperaturen liegen zwischen 12 und 22°. Biere, die sehr hoch vergaren sollen und deren Eigenart es zulaßt bzw erfordert, wie z B englische Biere, werden warm gegoren Ebenso erfordert Berliner Weißbier, wenn es einen hohen Grad an Scharfe und Saure erhalten soll, eine warme Garfuhrung, dagegen im anderen Falle, wenn man nur eine milde Sauerung wunscht, verhaltnismaßig niedrige Temperaturfuhrung. Biere, die nur schwach vergaren sollen, wie Sußbiere u. s w, werden vorteilhaft kalter gefuhrt, dergleichen solche, die ahnlich dem untergarigen kalt gelagert und in filtriertem Zustand in den Konsum gebracht werden, bei diesen konnen Temperaturen angewendet werden (8–12°), wie sie vielfach bei der Untergarung auch ublich sind und hier als warme Garfuhrung bezeichnet werden

Von einer Kuhlung des garenden Bieres sieht man zweckmaßig bei der Obergarung ab, da sie die Hefe in ihrer Auftriebsbewegung hemmt, den Auftrieb schadigt und der Klarung und Bruchbildung hinderlich ist, wenn die Kuhlung in der zweiten Halfte der Garung erfolgt Die schadlichen Wirkungen machen sich dagegen weniger bemerkbar bei der Kuhlung im ansteigenden Stadium der Garung, sind aber auch hier nicht ganz zu vermeiden Man umgeht sie am besten, indem man statt des Bieres den Garraum entsprechend kuhlt, die Garung sich dagegen ungehindert entwickeln läßt, wenn es uberhaupt notig ist, die Garung kalt zu fuhren

Die Garzeiten, die gemaß der außerordentlich starken Abweichung in der Konzentration der Wurzen und den Gartemperaturen sehr verschieden ausfallen, sind durchschnittlich nur von kurzer, gegenuber der Untergarung vielfach erheblich kurzerer Dauer, was einesteils eine Folge der warmeren Garfuhrung, andernteils, u zw. in wesentlicherem Maße, eine Folge der schnelleren Entwicklung und Ausreifung der obergarigen Hefezellen ist, die besonders bei hoheren Temperaturgraden ihr Wachstum viel fruher zum Abschluß bringen als die untergärigen Die Gardauer bewegt sich zwischen 2 und 7 Tagen.

Die Obergarung vermag alkoholarmere Biere zu liefern als die Untergarung, da es obergarige Hefen gibt, die sich durch die Behandlung in der Praxis derart akklimatisieren und beeinflussen lassen, daß sie abnorm niedrige Vergarung (25–30% scheinbarer Vergarungsgrad) erzeugen Mit Hilfe der Obergarung ist man daher in der Lage, Biere mit hoherem Extraktgehalt, mit sehr viel unvergorenem Zucker, d. h Biere von erheblich sußerem Geschmack zu erzeugen als bei der Untergarung. Der Obergarung kommt daher insofern eine wesentliche Bedeutung zu, als sie in solchen Fallen sehr niedriger Vergarung ein extraktsparendes Mittel ist, das dem Brauer die Moglichkeit in die Hand gibt, Bier mit ungewohnlich hohem Extrakt zu bereiten, ohne daß dazu abnorm hochprozentige Würzen benotigt werden, andererseits Biere von einem so niedrigen Alkoholgehalt herzustellen, wie es bei der Untergarung nicht durchfuhrbar ist Das Verfahren der Obergarung birgt auch insofern besondere Eigenarten in sich, als die auf diesem Wege bereiteten Biere andere, namentlich durch gewisse Weichheit und Milde gekennzeichnete Geschmackseigenschaften annehmen, als die aus Untergarung entstandenen, was nicht sowohl auf die hoheren Gartemperaturen, als auf die Besonderheit der obergarigen Hefen zuruckzufuhren ist Gegenuber der Untergarung hat schließlich die Obergarung auch noch den Vorzug, daß sie infolge der kurzeren Gärdauer und der geringeren Kaltebeanspruchung, die vielfach schon in ausreichendem Maße durch die Brunnenwasserkuhlung ohne Zuhilfenahme der Kaltemaschinen beschafft wird, mit erheblich weniger Kostenaufwand durchzufuhren ist und weniger Garraum und Gargefaße benotigt

Die Praxis der Untergärung

Bei der Untergärung, die entsprechend der Vorbereitung des untergärigen Bieres in erster Linie berücksichtigt werden soll, unterscheidet man eine Hauptgärung und eine Nachgärung. Die Hauptgärung vollzieht sich im Garkeller in offenen Bottichen, die Nachgarung vollzieht sich im Lagerkeller in Fässern, die zunächst offen sind, später verschlossen werden.

Im Interesse der biologischen Reinheit des Bieres, der Arbeits- und Kraftersparnis sollen Gär- und Lagerkeller zueinander und zu den Würzekühlräumen so gelegen sein, daß Würze und Bier stets auf dem kürzesten Wege durch leicht zu reinigende Leitungen ohne Benutzung von Pumpen, also durch natürliches Gefälle, von einer Fabrikationsstelle zur anderen befördert werden können. Bei Neuanlagen bringt man Kühl-, Gär- und Lagerräume unter einem Dach unter, im obersten Stockwerk befindet sich das Kühlschiff, auf das die heiße, sterile Ausschlagwürze aus dem Sudhaus aufgepumpt wird, darunter ist der Kühlraum, in dem der Kühler aufgestellt ist, der die Würze auf Anstelltemperatur herunterkühlt; von hier aus läuft die Würze in das nächsttiefere Stockwerk auf den Anstellbottich, auf dem sie mit Hefe angestellt wird, von hier aus am nächsten Tage weiter herunter nach dem eigentlichen Gärkeller, wo sie zur Durchführung der Hauptgärung auf die Gärbottiche verteilt wird, um von da schließlich in den im untersten Stockwerk befindlichen Lagerkeller zu laufen, in dem das Bier bis zum Ausstoß durch Wochen und Monate lagert

Da sowohl die Hauptgärung als auch die Nachgärung bei niedriger und sehr niedriger Temperatur durchgeführt werden müssen, müssen Gär- und Lagerkeller künstlich kühl gehalten werden. Früher geschah dies mittels Natureis. Nach Aufkommen der Kältemaschinen gingen die Brauereien, auch die mittleren und kleineren, zur künstlichen Kühlung über. Die Kühlung geschieht entweder in der Weise, daß das mittels der Kühlmaschine auf -5 bis -6^{0} heruntergekühlte Salzwasser durch zahlreiche an der Decke der Keller angebrachte Rohrsysteme geleitet wird, die ihre Kälte an die Keller abgeben, oder daß Luft in die Keller eingeblasen wird, die zwischen einem Rohrsystem mit gekühltem Salzwasser hindurchgegangen ist und sich unter Abgabe ihrer Feuchtigkeit abgekühlt hat.

Gute Keller sollen sich leicht kalt erhalten und gut ventilieren lassen Sie müssen also in erster Linie gut isoliert sein Zwecks Wegschaffung der sich besonders im Gärkeller in reichlichen Mengen bildenden Kohlensäure und anderer nicht angenehm riechender Gase bedient man sich entweder natürlicher oder künstlicher Ventilation. Bei der Kühlung mit gekühlter Luft besorgt das Einblasen der Kaltluft die Lufterneuerung, außerdem hat dieses Kühlsystem den Vorzug, daß es den Keller von seiner Feuchtigkeit befreit und Gärbottiche, Lagerfässer, Boden und Wände trocken läßt.

Die Luft im Gärkeller muß rein sein; in nassen, schlecht ventilierten Kellern bilden sich schnell umfangreiche Bakterien- und Schimmelwucherungen, die die Kellerluft verderben Da das Bier gegen Gerüche sehr empfindlich ist, besonders aber gegen den muffigen Geruch in schlechten, verschimmelten Kellern, so kann es schon in diesem Stadium seines Werdeganges leicht verdorben werden („Kellergeschmack, Hausgeschmack“) Das sicherste ist, alle Ursachen, die zur Verderbnis der Kellerluft führen können, fernzuhalten. Fußboden und Wände müssen leicht zu reinigen sein, ersterer muß zur Entfernung der Hefe- und Würzereste, die leicht in Fäulnis übergehen, täglich gründlich unter Verwendung reichlicher Mengen von Wasser gespült werden. Der Fußboden wird am besten in Asphalt, die Wände werden in glatt gebügeltem Zement angelegt. Die Wände kann man auch mit glatten gebrannten Kacheln auslegen oder mit Emailfarbe streichen Die Schmutzwasser müssen rasch und vollkommen durch Kanäle abfließen können, die vom Keller durch einen Siphon abgesperrt werden

Die Gärgefäße Das gebräuchlichste Gärgefäß war früher der Gärbottich aus Eichenholz Die Größe der hölzernen Gärbottiche schwankt im allgemeinen zwischen 30 und 100 *hl* und darüber Um ein Eindringen von Organismen und Bier in die Fugen der Bottiche zu vermeiden, bekleidet man sie mit einem Überzug von Lack, Paraffin oder Pech Bei längerem Gebrauch setzt sich im Innern des Bottichs eine weiße Schicht an, der Bierstein, bestehend aus mineralischer und organischer Substanz, alle Jahre einmal wird dieser Bierstein mit der Ziehklinge entfernt, worauf die Bottiche aufs neue lackiert, paraffiniert oder gepicht werden Im übrigen wird der Bottich nach jedesmaligem Gebrauch gebürstet und gewaschen Stoffe alkalischer Natur dürfen zum Reinigen und Desinfizieren der Bottiche nicht verwendet werden, weil diese das Holz schwammig und porös machen und auf diese Weise das Festsetzen von Hefe und anderen Organismen in den Bottichwandungen begünstigen

In Gebrauch stehen heute glasemaillierte Stahlgefäße, Gefäße aus Eisenblech, die mit einem Innenüberzug von Lack oder Pech versehen sind, Aluminiumgefäße und Eisenbetongefäße, die, da der Zement vom Bier angegriffen wird, mit einer Pech-Paraffin-Mischung isoliert werden

Früher waren allgemein hölzerne Gärbottiche von 20—35 *hl* Inhalt im Gebrauch, gegen größere Gärgefäße hatte man eine gewisse Abneigung, die aber heute überwunden ist; Gärgefäße bis zu 300 *hl* Inhalt sind keine Seltenheit mehr, und solche bis zu 1000 *hl* Inhalt und mehr sind ebenfalls anzutreffen Die Vorteile dieser Gefäße sind nicht zu verkennen; sie fassen die Würze eines ganzen Sudes oder auch von mehreren, die sonst auf eine Anzahl kleinerer Bottiche verteilt werden mußte, die Reinigung beansprucht weniger Arbeit, die Bierverluste sind geringer, die Raumausnutzung ist besser und die Anschaffungskosten sind erheblich niedriger, infolge der besseren Raumausnutzung können die Keller erheblich kleiner sein, sie verursachen also weniger Baukosten und auch geringere Kühlkosten.

Die Form und Größe der Gärgefäße ist von Einfluß auf die Intensität der Gärung Je höher in gewissen Grenzen der Bottich und damit die von den auf- und niedersteigenden Hefezellen zu durcheilende Schicht des Bieres ist, desto stärker ist die Bewegung Starke Bewegung während der Gärung bewirkt aber eine gute Verteilung der Hefe in der gärenden Flüssigkeit, eine schnelle Wanderung der Zellen von Orten, wo die Nähr- und Gärstoffe verzehrt und durch die Umsatzstoffe der Hefe ersetzt sind, zu anderen mit frischer Nahrung und neuem vergärbaren Stoff, sie bewirkt also eine gute Ernährung und infolgedessen eine flotte Vermehrungs- und Gärtätigkeit der Hefe

Durch den Einfluß auf die Ernährung und Vermehrung der Hefe kommt aber weiter auch ein solcher auf den ganzen Charakter der Hefe zustande; denn je stärker die Vermehrung der Hefe, desto größer ist der Gehalt der Hefenernte an jungen, sproßkräftigen Zellen, die eiweißärmer und von mehr staubigem Charakter sind als alte Zellen. Hieraus ergibt sich dann wieder ein Einfluß auf den Vergärungsgrad des Bieres. Starke Bewegung begünstigt ferner die Entbindung der die Hefe schädigenden Kohlensäure aus der Gärflüssigkeit. Auf alle diese Erscheinungen ist es zurückzuführen, daß die Vergärung des Bieres in großen und hohen Bottichen im allgemeinen eine weitgehendere ist als in niedrigen Bottichen. Von einer gewissen Grenze ab können dies aber auch Nachteile sein, die gleichen Nachteile, wie sie die warme Gärführung zur Folge hat.

Die Form der Bewegung ist in jedem Gärgefäß eine andere, wenn sie sich auch in der Brauerei nicht ohne weiteres zu erkennen gibt. In den Winkeln des Bottichraumes, die an der Seitenwand und dem Boden gebildet werden, ist ohne Frage die Bewegung des Bieres eine andere als in den mehr nach der Mitte des Bottichs zu liegenden Schichten. Das Bier in diesen Winkeln wird nur in beschränktem Maße an der Hauptbewegung teilnehmen. Hiernach ist es möglich, daß auch bei gleich großen und hohen Bottichen kleine Formunterschiede einen Einfluß auf die Vergärung haben können. Das Ideal eines Gärbottichs wäre demnach ein solcher in Halbkugelform, da hierin alle Teile des Bieres in gleicher Weise an der Bewegung teilnehmen können.

Von Einfluß auf den Gärverlauf ist sicher auch das Material, mit dem das Bier in den Gärgefäßen in Berührung kommt, das sich in verschiedenen Oberflächenspannungs-Verhältnissen auswirkt.

Die hölzernen Gärbottiche stehen aus Gründen der Reinlichkeit auf eisernen Trägern, die auf eisernen Füßen ruhen. Zwischen den Bottichen läuft eine eiserne Galerie, von der aus die Gefäße leicht bedient werden können. Die Bottiche haben eine Öffnung seitlich vorne zum Ablassen des vergorenen Bieres nach dem Lagerkeller und eine Öffnung vorne am Boden zum Ablassen der Hefe. Diese Öffnungen werden mit Messingventilen verschlossen. Sie verhüten Bierverluste beim Anstecken und sind leicht zu reinigen. Mit den Gärbottichen in Verbindung steht eine kupferne Bierleitung, durch die das Bier aus dem Gärkeller in den Lagerkeller abgelassen wird.

In Verbindung mit dem Gärkeller steht der Raum für die Behandlung der Samenhefe. Die vom Bottich nach dem Ablassen des gegorenen Bieres („Schlauchen" des Bieres, weil es früher allgemein, auch jetzt noch vielfach durch Gummischläuche abgelassen wurde) gewonnene Kernhefe (die mittlere Schicht) wird zunächst zur Befreiung von den groben Verunreinigungen (Harz, Eiweiß) durch ein feines Haarsieb abgeseiht, dann in flachen Wannen (Zeugwannen) aus Holz (lackiert) oder emailliertem Eisenblech oder Aluminium mit Wasser gründlich gewaschen. Die Waschwasser werden öfter abgelassen. Das Wasser muß rein und kalt sein, ev. muß es filtriert oder sterilisiert werden. Die Hefe wird dann, unter kaltem Wasser stehend, bis zur Verwendung aufbewahrt. Auch reinigt man die Hefe in besonderen Apparaten durch Schlämmen. Durch das häufigere Waschen oder Schlämmen wird die Hefe nicht nur von mechanischen Verunreinigungen befreit, sondern auch von Bakterien, wilden und toten Hefezellen, die leichter sind als die normale Bierhefe. Während des Stehens der Hefe unter Wasser kühlt man dieses durch eingesetzte Eisschwimmer oder durch eingetauchte kleinere Kühlrohre, durch die man gekühltes Süßwasser fließen läßt. Unter warmem Wasser aufbewahrt, würde die Hefe an Gärkraft verlieren.

Die Vermehrung der Hefe bei der Hauptgärung. Die Menge der nach vollendeter Gärung geernteten Hefe wechselt nach den Verhältnissen, insbesondere nach der Zusammensetzung der Würze, dem Grad der Lüftung, der Bewegung und der Höhe des Vergärungsgrades. Die Menge der Aussaathefe ist bei den in der Praxis gebräuchlichen Hefegaben so gut wie ohne Einfluß auf die Hefenernte. Die Gärtemperatur beeinflußt wohl die Geschwindigkeit der Zellneubildung, aber nicht die Größe der Hefenernte. Die Hefe vermehrt sich nur in den ersten Tagen der Gärung, später, wenn Sauerstoffmangel eintritt und Alkohol und Kohlensäure in größerer Menge gebildet werden, tritt das Wachstum der Hefe hinter der Gärtätigkeit zurück. Bezüglich des Einflusses der Hefenaussaat auf die Hefenvermehrung gilt der Satz, daß, ob viel oder wenig Hefe ausgesät wird, die Hefenvermehrung einer absoluten Höchstzahl in der Volumeneinheit zustrebt, die dann erreicht wird, wenn alle Bedingungen für gutes Wachstum vorhanden sind. Je geringer die Aussaat, umso größer der Vermehrungskoeffizient und umgekehrt. Im allgemeinen soll man die Hefenaussaat möglichst knapp bemessen, erstlich um eine langsamere Angärung zu bewirken, zweitens um einen reichlicheren Nachwuchs an jungen Zellen zu bekommen.

Im Durchschnitt beträgt die Hefenernte das 4–5fache der Aussaat, bei schlechter Vermehrung weniger (das 2–3fache), bei starker Vermehrung mehr (das 5–6fache). Die Zahl der Hefezellen nach Beendigung des Wachstums pro Volumeneinheit (0,0005 *cm*³) Bier kann etwa auf 24–30 im Mittel angenommen werden, als Maximum dürfte ungefähr die Zahl 40, als Minimum 16 angenommen werden.

Für die Hefenvermehrung gelten folgende allgemeine Grundsätze. Unter gleichartigen Vegetationsverhältnissen, d. h. bei gleichmäßiger ruhiger Bewegung, ist in der gleichen Menge Flüssigkeit immer die gleiche Menge an Hefe am Ende der Gärung vorhanden, unabhängig von der gegebenen Aussaatmenge. Bei geringerer Aussaatmenge findet eine stärkere, bei größerer Aussaatmenge eine geringere Neubildung von Zellen statt. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Zellen gegenseitig durch die von ihnen erzeugten Ausscheidungsstoffe eine störende Wirkung ausüben. Hemmend wirken vor allem Alkohol und Kohlensäure, ersterer weniger als letztere. Die einzelnen Heferassen sind verschieden empfindlich gegen Alkohol und Kohlensäure. Die Vermehrung wird im allgemeinen durch die Gegenwart von 4 *Gew.-%* Alkohol aufgehoben, der aber bei dem Wachstum der Hefe im Gärbottich nicht annähernd erreicht wird, wenn die Hefe ihr Wachstum einstellt; vielmehr hört die Vermehrung auf, sobald 3–4% Extrakt vergoren sind, entsprechend einer Alkoholerzeugung von 1,5–2%. Begünstigend auf die Vermehrung wirkt Zuführung von Luft, Bewegung und Entfernung der Kohlensäure. Die Bewegung wirkt besonders dadurch, daß die Hefe von ihrem

Standort aus den in ihrer unmittelbaren Umgebung befindlichen Ausscheidungsstoffen herausgenommen und an neue Nahrungsstellen befördert wird. Das Wachstum der Hefe im Gärbottich vollzieht sich in den ersten Tagen der Gärung, erreicht seinen Höhepunkt mit der Bildung der hohen Krausen und ist als beendet anzusehen, sobald die Krausen zurückfallen und die Klumpenbildung bei der Hefe eintritt.

Das Anstellen der Würze mit Hefe (das „Zeuggeben") und die Gärführung. Vom Kühlapparat gelangt die Würze in den Anstellbottich, der das ganze Gebräu faßt. Hier wird sie mit Hefe versetzt (angestellt). Man entnimmt die dickbreiige Samenhefe entweder von der Zeugwaschwanne nach Abgießen des darüberstehenden Wassers oder direkt vom Gärbottich mittels eines geeichten Hefelöffels, gibt sie in ein 25—30 *l* fassendes, zu einem Drittel mit gekühlter Würze gefülltes Gefäß („Zeugschaffel"), rührt tüchtig durch und gießt den Inhalt des Gefäßes zwecks weiterer Zerteilung und Lüftung der Hefe in ein zweites, dann wieder in das erste zurück und wiederholt dies einige Male („Aufziehen"). Dann wird die schaumige Masse der Würze auf dem Anstellbottich zugesetzt und diese mit der Krücke, mit dem Schöpffaß oder auch durch Einleiten von Luft gründlich gemischt. Dieses „Aufziehen" wird im Laufe der nächsten 24^h noch einige Male wiederholt.

Oft stellt man nicht jedes Gebräu in dieser Weise an, sondern man füllt die Anstellbottiche nur zur Hälfte mit Würze, stellt sie mit der doppelten Hefenmenge an und gibt am nächsten Tag, wenn diese Würze bereits in Gärung gekommen („angekommen") ist, die gleiche Menge frischer, gekühlter Würze hinzu. Man nennt das „Drauflassen" Das „Drauflassen" erspart nicht nur die Arbeit des Anstellens, sondern hat auch eine stärkere Hefenvermehrung und schnellere und höhere Vergärung zur Folge.

Bezüglich der Anstelltemperatur und Temperaturführung während der Gärung hält man sich bei der Untergärung im allgemeinen in sehr engen Grenzen. Schwankungen in der Temperaturführung sucht man möglichst zu vermeiden Man hält bestimmte Anstelltemperaturen, deren Höhe bei den einzelnen Brauereien verschieden ist, fest; das gleiche gilt auch von den Höchsttemperaturen, die während der Gärführung erreicht werden Mit niedriger Anstelltemperatur beginnend, erwärmt sich die gärende Würze mit fortschreitendem Hefenwachstum und zunehmender Gärtätigkeit mehr und mehr und erreicht mit dem Hochkrausenstadium das Temperaturmaximum, das 1—2 Tage gehalten wird, ehe mit der Zurückkühlung begonnen wird Wird mit der Kühlung zu früh eingesetzt und die Temperatur zu schnell heruntergedrückt, so greift man damit zu gewaltsam in die Entwicklung der Hefe ein Die Folge davon ist schnelles Einfallen der Schaumdecke („Krausen"), erneutes Einsetzen lebhafterer Gärung bei Unterbrechung der Kühlung und „Nachschieben der Decke" (neue Schaumbildung) und ev auch Auftreten von Blasen („Blasengärung")

Die Temperaturen bei der Untergärung liegen im allgemeinen zwischen 5 und 9°. Hohe Gärtemperaturen vermeidet man gern mit Rücksicht auf den Geschmack des Bieres, auch entwickeln sich bei höheren Gärtemperaturen die Bakterien reichlicher Je wärmer die Gärtemperatur, desto schneller die Hefenvermehrung, desto rascher setzt die Gärung ein, desto intensiver verläuft sie und desto früher ist sie beendet Zu warme Gärführung hat aber neben anderen Mängeln auch noch den Nachteil, daß das Flockenbildungsvermögen der Hefe vermindert wird, die Hefe noch viel lockerer zur Ablagerung kommt und die Klärung des Bieres verzögert wird Das lockere Liegen der Hefe bedingt aber Schwierigkeiten beim Sortieren der Samenhefe und hat außerdem größere Bierverluste zur Folge. Die Gärtemperatur ist von Einfluß auf die Art der sich bildenden Hefeumsatzstoffe (Geschmacks- und Geruchsstoffe), die auch in kleineren Mengen bereits auf der Zunge zum Ausdruck kommen. Bei dunklen Bieren, die an sich schon reicher sind an ausgesprochenen Geschmacks- und Geruchsstoffen (Wohlgeschmack, Aroma), machen sich die Stoffwechselprodukte der Hefe nicht so fühlbar wie bei hellen Bieren Darum ist bei der Herstellung der Münchener Biere höhere Gärtemperatur gestattet und üblich als bei Erzeugung heller Biere Sicher spielt auch hier die Zusammensetzung der Würze, beeinflußt durch die Gerste, die Mälzungsart, das Maischverfahren, eine wichtige Rolle und verhalten sich auch die einzelnen Kulturheferassen hierin verschieden. Es lassen sich also über die einzuhaltenden Gärtemperaturen keine allgemeinen Vorschriften geben

Sehr kalte Gärung ist ungünstig für die Klärfähigkeit und die Haltbarkeit des Bieres auf Transportgebinde und Flasche, ebenso auch für die Güte der Hefenernte, die als Samenhefe dienen soll In Brauereien, die sehr kalt gären, ist der Hefenwechsel häufiger

Über die Menge der zu gebenden Anstellhefe lassen sich ebenfalls keine festen Regeln aufstellen. Im Mittel werden 0,5 *l* dickbreiige Hefe per 1 *hl* gegeben Unter 0,35 und über 0,5 *l* soll man nicht gehen. Bei einer Anfanggabe von 0,4—0,5 *l* auf 1 *hl* Würze enthält diese etwa 4—6 Zellen in der Volumeneinheit (0,0005 cm^3).

Die Menge der Anstellhefe ist umso höher zu bemessen, je stärker die Würze ist, je kleiner die Gärbottiche sind und je kälter man die Würze anstellt Höhere Hefengabe bedingt unter sonst gleichen Verhältnissen einen rascheren Gärverlauf Je geringer die Hefengabe ist, desto langsamer wird die Gärung eingeleitet

Gegen allzu große Hefengabe spricht der Umstand, daß die Vermehrung der Hefe nicht mehr in normalen Verhältnissen vor sich geht, die Hefenernte zu reich an alten, gärschwachen und zu arm an jungen, gärkräftigen Hefenzellen wird Damit steht auch wohl im engsten Zusammenhang der ungünstige Einfluß, den eine zu hohe Hefengabe auf den Geschmack des Bieres ausübt Die alten Hefenzellen geben andere Stoffwechselprodukte an das Bier ab als die flott gärenden jungen

Zellen, erstere sterben auch in reichlichem Maße im Bier ab, verfallen der Autodigestion und geben die Selbstverdauungsprodukte an das Bier ab, dessen Geschmack dadurch verschlechtert wird. Der Geschmack des Bieres steht im Zusammenhang mit dem Grade der Ausscheidung von Glutinkorperchen und sonstigen eiweißartigen Substanzen, sowie von Hopfenharz. Diese Ausscheidung erfolgt durch die Kalte und den Garprozeß Bei wenig Hefe erfolgt die Vermehrung der Hefe und die Entnahme von Stickstoff aus der Wurze langsamer und langer andauernd. Wird viel Hefe gegeben, so halt die Entfernung der Ausscheidungen nicht gleichen Schritt mit der Gartatigkeit, sondern wird von dieser uberholt, daher unvollstandige Entfernung der den Geschmack und die Klarung des Bieres beeinflussenden Substanzen Verzogerung der Gärung ist fur den Geschmack des Bieres nutzlich, doch soll diese nicht durch Kälte, sondern durch geringere Hefengabe bewerkstelligt werden.

Wissenschaftlich lassen sich diese Vorgange so deuten Geringere Hefengabe bewirkt ein stärkeres Hefenwachstum und demgemaß einen starkeren Verbrauch an Stickstoffsubstanzen durch die wachsende Hefe Die Hefenvermehrung und die damit verbundene Zersetzung der Stickstoffverbindungen, die der Hefe zur Ernahrung dienen, geht aber Hand in Hand mit einer Bildung organischer Sauren; die Acidität des Bieres wird erhoht und damit das Koagulationsvermogen der Glutinkorperchen, die die Trager der schlechten Geschmacksstoffe sind und auf diese Weise in reichlicher Menge aus dem Bier ausgeschieden werden, was in letzter Instanz auf eine Verfeinerung des Biergeschmackes hinauslauft.

Die Würze wahrend der Hauptgärung: Gärungsstadien. Während des Verlaufes der Untergärung lassen sich 4 Gärstadien unterscheiden:

1 Stadium. Nach 10–12h zeigen sich auf der glatten, ruhigen, „schwarzen“ Oberflache der Wurze des Gargefaßes kleine, weiße Blaschen, die an Zahl immer zunehmen und die Wurze in Form eines dichten weißen Rahmes bedecken die Wurze „rahmt“ oder die Gärung „kommt an“. Die Hefe fangt an zu wachsen und zu garen, die bei der Garung entstehenden Kohlensäureblaschen, die von der bereits mit Kohlensaure angereicherten Wurze nicht mehr absorbiert werden, steigen in Form kleiner Blaschen nach oben.

2 Stadium Am Bottichrand bildet sich ein erhohter Schaumkranz, der sich nach der Mitte des Gargefaßes zu vorschiebt (das „Wegschieben“) Der Schaum wird dichter und nimmt eine fettige, zackige, gekrauselte Beschaffenheit an Die Garung ist in das Stadium der „niederen Krausen“ getreten Die Schaumdecke ist jetzt nicht mehr rein weiß, sondern zeigt schmutzigbraune Stellen, herruhrend von ausgeschiedenem Hopfenharz, das die Kohlensaureblaschen mit nach oben genommen haben Der Schaum ist intensiv bitter und klebrig Die Temperatur der garenden Flussigkeit steigt bereits merklich

3 Stadium Die „Krausen“ werden infolge der intensiveren Garung und Kohlensaureentwicklung immer hoher und lockerer: das Stadium der „Hochkräusen“ Die Hefenvermehrung ist ihrem Abschluß nahe Die braunen Harz-Eiweiß-Ausscheidungen werden immer reichlicher Kompakte und hohe Krausen von fettigem Aussehen sind ein Zeichen einer guten und kraftigen Garung und vom Brauer deswegen gern gesehen Die Temperatur der Garflussigkeit hat ihren Hohepunkt erreicht Sie ist jetzt von der Anstelltemperatur von 5° auf 8–9° gestiegen. Die Vergarung des Extraktes geht jetzt flott vonstatten Wenn im Stadium der niederen Krausen nur 0,3–0,5% am Saccharometer vergoren sind, vergaren im Stadium der Hochkrausen taglich 1–1,5% am Saccharometer.

4 Stadium Die Krausen farben sich dunkel und fallen zusammen („zuruck“), die Garung wird erheblich schwacher („geht zuruck“), die Temperatur des Bieres fallt, die Hefe ballt sich zu Klumpchen zusammen, das Bier klart sich, zwischen dem relativ klaren Bier schwimmen die geklumpten Hefeteilchen herum, das Bier hat „Bruch“ Es ist „schlauchreif“, d h. fertig zum Ablassen in den Lagerkeller. An Stelle der Krausen liegt auf der Oberflache des Bieres eine schmutzigbraune Decke, bestehend aus Harz, Eiweiß und Gerbstoffeiweiß, vermischt mit Bierextrakt und Hefezellen

Die Regulierung der Temperatur geschieht entweder durch Halten des Gärkellers auf entsprechend niedrigen Temperaturen, die die Temperatur der Gärflüssigkeit innerhalb der gesteckten Grenzen regulieren, oder durch Einsetzen von Schwimmern, die mit Eis gefullt („gefüttert“) werden, oder mit Taschen- oder Röhrenkuhlern, durch die künstlich gekuhltes Wasser fließt. Der Zeitpunkt, zu dem die Kühlung der gärenden Wurze zu beginnen hat, muß richtig gewählt werden, vor allem ist ein zu plotzliches Abschrecken und Herunterkuhlen zu vermeiden, weil dies für den Auftrieb der Hefe nachteilig ware Man setzt zweckmäßig nicht mit der Kuhlung ein, wenn die Temperatur der garenden Wurze ihren Hohepunkt erreicht hat, sondern kühlt bereits vorsichtig bei der ansteigenden Gärung und beugt dadurch einer zu hohen Temperatursteigerung vor.

Normale und unnormale Erscheinungen bei der Hauptgarung Die Garung soll nach dem Anstellen mit Hefe („Zeuggeben“) innerhalb 24h „ankommen“, die Krausenbildung soll innerhalb weiterer 24h einsetzen Das deutet auf garkraftige Hefe, genugende Hefengabe Die Krausen sollen dicht und geschlossen sein Kahle Stellen treten manchmal bei zu kalter Garfuhrung auf Die hohen Krausen sollen hoch steigen und dauerhaft sein, dabei ein fettiges Aussehen haben Das deutet auf Hefe mit hohem Garvermogen Niedrige unschone Krausen konnen ihre Ursache in der Beschaffenheit der Hefe, der Qualitat des Hopfens, der Zusammensetzung der Wurze und ungeeigneter Temperatur der Wurze haben Die Krausen sollen, wenn der Hohepunkt der Garung voruber ist, zu

einer starken, kompakten, braunen Harzdecke zusammenfallen, die die ganze Bieroberfläche bedeckt. Schwache Hopfengabe, Verwendung schlechten Hopfens, überlöstes und zu hoch gedarrtes Malz, manche Hefen, schlechte Ventilation des Gärkellers oder zu warme Gärführung erzeugen schwache Decken, die oft ganz durchfallen, das Bier nachbittern und die Bodenhefe verunreinigen.

Auch die sog. „Blasengärung“ hat schlechte Decken zur Folge. Diese besteht darin, daß gewöhnlich zur Zeit des Zurückfallens der hohen Krausen (des „Durchbruchs“) sich auf der Decke mehr oder weniger große Blasen zeigen, die bald wieder verschwinden. Die Ursachen der Blasengärung können sein: Schlechte Ventilation des Gärkellers, Verwendung überdarrten Malzes, Verwendung von viel Farbmalz, Verwendung zu jungen oder fehlerhaften Malzes, mangelhafte Sudhausarbeit, zu hohe Gärtemperatur, schlechter Hopfen, zu großer Trubgehalt der Würze, Eigenart der Hefe. Die Blasengärung braucht nicht immer schlechte Folgen zu haben, doch muß bei ihrem Auftreten dem Betrieb verdoppelte Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Harmlos kann die Blasengärung sein, wenn die Ursache zu rasche Kohlensäureentwicklung infolge zu starker Hefengabe, eines Übermaßes von Trub in der Würze oder einer besonderen Eigenart der Hefe ist. Bedingt harmlos ist aber die Blasengärung, wenn die zu rasche Entwicklung der Kohlensäure von zu geringem Gehalt des Bieres an zähen Bestandteilen, wie Gummi, Albumosen u. s. w., herrührt. Die dann an dem Bier beobachteten Fehler sind geringe Vollmundigkeit und schlechte Schaumhaltigkeit. Als Symptome krankhafter Zustände sind zu nennen: Übermaß an Glutin und Mindermaß wirksamer Hopfenbestandteile. Die Folgen sind schlechte Krausenbildung, mangelhafte Vergärung, Glutintrübung und schlechte Schaumhaltigkeit. Auch unvollständige Verzuckerung der Würze kann die Ursache der Blasengärung sein. Hier sind die Folgen Trübung des Bieres („Kleistertrübung“), Anfälligkeit gegen Bakterien, besonders Sarcinen. Auch aerobe Bakterien verursachen Blasengärung; die Folgen sind Bakterientrübung und baldiges Verderben des Bieres.

Eine manchmal beobachtete unnormale Gärungserscheinung ist das sog. „Nachschieben“. Die Ursache ist auf erneutes, verstärktes Einsetzen der Gärung nach dem Zurückfallen der Krausen am Ende der Hauptgärung zurückzuführen. Das Nachschieben äußert sich in der Bildung von weißen Schaumwulsten bzw. Ringen, die meistens vom Bottichrand, manchmal auch von einzelnen Teilen desselben oder vom Kühler oder Spundstab u. s. w. ihren Ausgang nehmen. Es wird oft bei zu schneller und nicht kontinuierlicher Kühlung, namentlich wenn schon mit der Kühlung vor der Beendigung der Hefenentwicklung und vor der Erreichung der Höchsttemperatur begonnen wird, und bei ungleicher Wärme- bzw. Kältewirkung seitens der Außenluft auf die Bottichwandungen, sowie bei Bottichen, die lange außer Betrieb waren oder unebene schadhafte Stellen aufweisen, beobachtet. Für das Wiederauftreten der Gärung können maßgebend sein: vorzeitiges Festsetzen von größeren Teilen noch nicht ausgereifter Hefe an unebenen oder hervorstehenden Stellen, stärkere Entbindung von Kohlensäure an rauhen, schadhaften Stellen, zu starker Eingriff in den natürlichen Entwicklungs- bzw. Abschwächungsvorgang der Gärung durch starke Kühlung vermittels Schwimmer oder Kühler, die vorübergehend zu teilweisem Stillstand der Gärung führt, wo aber sofort eine Wiederbelebung beginnt, sobald die Kühlung ausgeschaltet wird oder auf irgend eine Weise lokale Erwärmung stattfindet.

Sehr selten beobachtet man einen Auftrieb der Hefe bei der Untergärung, er tritt bei sehr warm behandelten Stellhefen und bei Einführung von Reinzuchthefen aus den Reinzuchtapparaten auf, er kann aber nach wenigen, entsprechend behandelten Führungen wieder beseitigt werden. Zurückzuführen ist eine solche Auftriebsbildung auf besondere Anlagen bei einzelnen Hefen und auf ihre Ausbildung durch bestimmte Behandlung und Züchtungsmaßnahmen, z. B. durch kurze Einwirkung von warmem Wasser auf Stellhefe oder durch Einwirkung von hoher Temperatur auf die Hefe bei der Herführung in Reinzuchtapparaten u. s. w.

Eine interessante und noch wenig aufgeklärte unnormale Gärungserscheinung ist die „tote oder stillstehende Gärung“. Sie kann plötzlich vereinzelt auftreten und ebenso schnell wieder verschwinden, sie kann aber auch zu einer immer wiederkehrenden, bisweilen chronischen Plage der Brauereien werden. Ihr Wesen besteht darin, daß die Krausen niedrig bleiben und die Gärung sich ungewöhnlich langsam vollzieht, unter Umständen vorzeitig zum Stillstand kommt, obwohl die Hefe fein verteilt im Bier schwebt, keinen Bruch bildet, sich nicht absetzt bzw. nicht auftreibt, d. h. obwohl gerade solche Umstände zusammentreffen, die der Hefe, soweit es auf mechanische Verhältnisse ankommt, eine starke Gärwirkung ermöglichen. Die Ursachen der stillstehenden Gärung kennt man noch nicht, jedenfalls läßt sich sagen, daß sie durch verschiedene Umstände hervorgerufen werden kann, denn nur dadurch ist es zu erklären, daß die Gegenmittel, die der eine mit gutem Erfolg anwendet, beim andern nicht anschlagen wollen. Ganz allgemein kann man annehmen, daß die Ursachen zu suchen sind in unnormaler Zusammensetzung der Würze, die auf die darin wachsende Hefe einwirkt und ihr eine unnormale Beschaffenheit gibt. Die Gegenmaßregeln, die ergriffen werden im Falle, daß ein Hefenwechsel nicht von Erfolg begleitet ist, bezwecken teils chemische, teils mechanische Wirkungen: Wechsel des Malzes, Veränderungen des Maischverfahrens, Vorbehandlung des Brauwassers. Unter Umständen ist die stillstehende Gärung auch auf eigenartige Trubbildung in der Würze zurückzuführen, die durch rasche Abkühlung (Abschreckung) bei mangelhafter Lüftung herbeigeführt wird. Der fein verteilte Trub hüllt die Hefe derartig ein, daß sie nicht zur vollen Entfaltung ihrer Kräfte kommt. Einen förderlichen Einfluß auf mechanischem Wege bildet kräftiges Aufziehen, Lüften mit Preßluft und endlich das Umpumpen des „stillstehenden“ Bottichbieres in einen neuen Bottich. Die Hefe wird dabei kräftig aufgewirbelt und geht unter Umständen infolge der verbesserten Ernährungs- und Luftverhältnisse zu intensiverer Gärtätigkeit über. Häufig wird die mechanische Wirkung obiger Maßregeln durch Zusatz frischer kräftiger Hefe zum Bier verstärkt. Sehr beliebt und häufig von gutem Erfolg begleitet ist der Zusatz von Malzmehl zum Bottichbier zur Verbesserung der Gärung. Man glaubte, daß sein Einfluß so zu erklären sei, daß die festen Bestandteile des Mehles kohlensäureentbindend und daher bewegungsfördernd wirken (mechanische Wirkung), daß es ferner Nähr- und Reizstoffe für die Hefe enthalte, die in das Bottichbier übergehen (chemische Wirkung).

Oft ist die stillstehende Gärung auch rein mechanisch durch die eingetretene Verschleimung der Hefezelle zu erklaren, bedingt durch die Eigenart der Gerste bzw des Malzes, die sich vereinzelt, in manchen Jahren aber infolge eigenartiger Witterungsverhaltnisse auch allgemein zeigen kann, wodurch die „stillstehende Garung“, die immer mit hochst mangelhafter Vergarung verbunden ist, zu einer allgemeinen und von ublen Folgen begleiteten Kalamitat werden kann. Wenn Aufziehen, Luften mit Preßluft Abhilfe bringt, was nicht immer der Fall ist, so ist dies darauf zuruckzufuhren, daß durch diese Maßnahmen die Zellhaut der Hefe von den verschleimenden Substanzen befreit wird; die Wirkung veränderter Maischverfahren ist auf die Zerstorung der verschleimenden Stoffe beim Maischen zuruckzufuhren. Daß Zusatz frischer Hefe die „stillstehende Garung“ wieder in Gang setzt, spricht erst recht fur die Verschleimungstheorie, denn die frische Hefe ist nicht verschleimt und kann also garen; und die Wirkung des Malzmehls erklart sich in einfacher Weise durch die auflosende Wirkung der Malzenzyme (Diastase, Peptase) auf die die Hefezelle überziehenden Schleimstoffe.

„Kochende Garung“ wird ofter bei der Obergarung, seltener bei der Untergarung beobachtet, manchmal aber tritt sie auch im letzteren Falle epidemisch auf und ist dann sicher auf die Eigenart der Gerste mancher Jahrgange mit besonderen Witterungsverhaltnissen zurückzuführen. Jede kraftig garende Wurze zeigt lebhafte „kochende“ Bewegung, die jedoch dem Auge durch die dicke und schwer bewegliche Kräusendecke entzogen wird Meist haben die Bottiche, die „kochende“ Gärung zeigen, schwache oder gar keine Krausendecken.

Das Ende der Hauptgärung. Wenn die Hauptgärung auf dem Bottich vollendet ist, wird das vergorene Bier „gefaßt“, d. h auf das Lagerfaß verbracht.

Gegen Ende der Hauptgärung nimmt die Gärung immer mehr ab; sie ist beendet, wenn innerhalb 24^h nur noch 0,1—0,2% Extrakt am Saccharometer vergären; das Bier ist dann „reif zum Fassen“; es soll in diesem Zustande nicht mehr allzuviel Hefe in der Schwebe enthalten. Man prüft das Bier im „Schaugläschen“, einem kleinen, etwa 30 cm^3 fassenden zylindrischen Gefäß mit Henkel, gegen das Kerzenlicht gehalten, auf sein Aussehen. Es soll dabei glänzend erscheinen, und die in dem Bier herumschwimmenden Hefeklümpchen sollen sich in deutlichen Umrissen abheben. Laßt man das Schaugläschen mit seinem Bier $12—24^h$ stehen („Aussetzen des Schaugläschens“), so soll sich die Hefe rasch und fest auf dem Boden absetzen und das Bier feurig-klar darüber stehen.

Das Zusammenflocken der Hefezellen zu Grießklumpchen bezeichnet man als „Bruch“, man spricht von „fehlendem“, „grobem“ und „feinem Bruch“ Die Bruchbildung ist abhangig von der Hefenrasse und der Zusammensetzung der Wurze, die ihrerseits die physiologischen Eigenschaften der Hefe beeinflußt. Der physiologische Zustand der Hefe gibt sich zu erkennen in ihrem Verhalten bei der Garung, in den von ihr erzeugten Garungsbildern, in ihrem Absetzen aus der Garflussigkeit. Man spricht von „Bruch-, Klump- und Flockenhefen“, d h solchen, deren Zellen sich zu leicht zu Boden sinkenden Flocken zusammenballen, diesen stehen die sog „Staubhefen“ gegenuber, deren Zellen isoliert bleiben, so daß sie lange in der Flussigkeit schweben, ohne sich abzusetzen Beide Eigenschaften konnen Eigentumlichkeiten der Hefenrasse sein, soweit sie aber einen Ausdruck fur den physiologischen Zustand der Hefe bilden, sind sie verbunden mit bestimmten chemischen oder enzymatischen Verhaltnissen im Hefeorganismus So sind die „Bruchhefen“ meist stickstoffreich, zymasereich und reich an Salzen und umgekehrt die „Staubhefen“ stickstoffarm, zymasearm und arm an Salzen. Auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung konnen zwei Hefen diese entgegengesetzten Charaktereigenschaften aufweisen, oder es kann sich der Charakter einer Hefe in den entgegengesetzten verwandeln, z B unter dem Einfluß warmer Lagerung oder Selbsterwarmung; beide Vorgange machen die Hefe staubig Mit der warmen Lagerung ist ein Ansteigen des Peptasegehaltes der Hefe verbunden, dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, daß auf die Wirkung der Peptase, indem sie den die Flockenbildung bedingenden Hefeschleim auflost, die Umwandlung der Bruchhefe in Staubhefe zuruckzufuhren ist Auch Zuchtung der Hefe in sauren Flussigkeiten hebt die Flockenbildung auf

Obwohl in der Regel die Bruchhefe zymasereich, die Staubhefe zymasearm ist, entspricht der schließliche Gareffekt nicht dem Zymasegehalt, sondern die Verhaltnisse liegen hier umgekehrt, die Bruchhefe gibt in der Brauerei eine niedrigere Vergarung, da sie sich schneller absetzt als die Staubhefe, die langer in der Flussigkeit schwebt Bruchhefe gart kraftig an, ist aber trage im Wachsen, Staubhefe ist sproßkraftig, bildet viele junge Zellen und gart kraftig nach

Da die Bruchbildung außer von der Rasseeigentumlichkeit mancher Hefen in der Hauptsache von der Zusammensetzung der Wurze abhangt und diese je nach der Gerste, dem Malz- und Maischverfahren wechselt, so wechselt auch die Bruchbildung haufig Gut gelostes oder uberlostes Malz hat keine oder nur schwache Bruchbildung zur Folge, bei Verwendung von schlecht gelostem Malz dagegen zeigt sich oft schoner Bruch bei prachtigem Glanz des reifen Bieres Unvorsichtiges schnelles Maischen kann „Bruch“ im reifen Bier zur Folge haben, der fehlt, solange man vorsichtig gemaischt hatte

Man kann nicht aus dem Auftreten von „Bruch“ auf gutes Arbeiten und gute Qualitat der Hefe oder gute Eigenschaften des Bieres schließen Die Biere aus Garungen ohne Bruch sind oft schneidiger und wohlschmeckender als Biere, die auf dem Garbottich schonen Bruch hatten Ist die Bruchbildung mit niedriger Vergarung verbunden, so ist der Bruch sogar ein verdachtiges Symptom, und den Bieren aus solchen Garungen, besonders den hellen Hopfenbieren, fehlt oft der Schneid,

die Feinheit im Geschmack und die edle Hopfenbittere. Zahlreiche fortgeschrittene Brauer wollen denn auch gar keinen „Bruch", wenigstens keinen groben, und verwerfen die Hefe, sobald sie anfangt zu grober Bruchbildung zu neigen. Nur bei dunklen Bieren vom Munchener Typus bevorzugt man wegen der damit verbundenen, erwunschten niedrigeren Vergarung Bruchhefen. Bruchhefen halten sich auch biologisch nicht so rein wie Staubhefen, weil erstere die im Bier schwebenden leichteren wilden Hefen und Bakterien in die Bruchklumpchen einschließen und mit in die Samenhefe zu Boden nehmen, wahrend die wilden Organismen bei staubiger Garung im Bier bleiben und somit die Hefe nicht oder erheblich weniger verunreinigen. Jedenfalls soll die Bruchbildung auf dem Bottich nicht zu fruh einsetzen; es ist deswegen wichtig, daß die Garung langsam einsetzt und langsam verlauft, damit die wahrend der Garung stattfindende Saurebildung eine allmahliche ist, anderntalls erreicht das Bier zu fruh und zu unvermittelt einen Sauregrad (*pH*), der ein Ausflocken der Hefe zur Folge hat

Außer der Hefe und dem Malz spielen auch noch andere Einflusse bei der Bruchbildung eine Rolle. In neuen oder lange außer Betrieb gewesenen Bottichen verschwindet der Bruch, in Bottichen, in die rasch gekuhlte Wurze mit viel „Gelager" (Eiweißgerinnsel) kam, tritt er besonders stark auf Intensiv gewaschene und geschlammte Hefe bildet keinen Bruch, desgleichen tritt kein Bruch auf bei abnormal warmer Garfuhrung, desgleichen bei sehr niedriger Gartemperatur

Neuerdings wendet man die von Medizinern und Kolloidchemikern gewonnenen Erfahrungen an Blutkorperchen, Hefezellen, Eiweißlosungen u s w. auf das Problem der Hefebruchbildung in der Brauerei an und betrachtet die Flockung von Hefesuspensionen als ein ausschließlich Kolloidchemisches Problem. Hierbei ist die Aciditat oder die Wasserstoffionenkonzentration (*pH*) der Flussigkeit von ausschlaggebender Bedeutung Es hat den Anschein, als sei das *pH* der vergarenden Wurzen, bei dem die Bruchbildung eintritt, nicht fur alle Hefen gleich. Sicher ist, daß daneben auch das Eiweiß bei der Bruchbildung nicht ohne Bedeutung ist. Hefe und Eiweiß ziehen sich elektrostatisch an und fallen sich gegenseitig aus

Ist die Bildung von Bruch auch kein Kriterium fur gute Arbeit und einwandfreies Endprodukt und kann man ihn daher ganz gut missen, so soll andererseits das Bier im Schauglaschen, gegen das Kerzenlicht gehalten, durchscheinend sein, und es soll sich bei Zimmertemperatur, im Schauglaschen stehend, von oben beginnend rasch klaren und nach einigen Stunden klar und spater „feurig" aussehen. Diese Klärung erfolgt schneller bei Vorhandensein von Bruch, langsamer bei staubiger Beschaffenheit der Hefe, weil sich im ersten Falle die Hefeklumpchen schneller absetzen als die Staubhefen. Ahnlich verhalten sich dann auch die Biere im Lagerkeller Bleibt das Bier auf dem Schauglãschen dauernd trube, schleierig und verschwindet diese Trubung erst beim Erwarmen, so liegt Glutintrubung vor, die auf schlecht gelostes oder schlecht gedarrtes Malz oder fehlerhaftes Maischen, seltener auf schlechte Hefe zuruckzufuhren ist

Das zum Fassen reife Bier kann viel oder wenig Hefe suspendiert enthalten; Biere mit viel Hefe nennt man „grün" oder „schlecht durchgefallen", Biere mit wenig Hefe „lauter" oder „gut durchgefallen". Diese Bezeichnungen haben keinen Bezug auf die Vergärung; ein schwach vergorenes Bier, das wenig Hefe enthält, wird ebenfalls als „lauter" und ein stark vergorenes Bier mit viel Hefe „grun" genannt Trübung durch Eiweißkorper macht ein Bier „grün" aussehend, ohne daß es viel Hefe zu enthalten braucht.

Ob ein Bier „grün" oder „lauter" zu schlauchen, d h. mit viel oder wenig Hefe aufs Lagerfaß zu bringen ist, hängt von den Umstanden ab. Entscheidend ist, unter welchen Verhältnissen die Nachgärung gefuhrt und das Bier gelagert werden soll, welcher Art das Bier ist, welche Vergarung im Gärkeller erreicht und welche noch durch die Nachgärung bewirkt werden soll, und schließlich, wie die Beschaffenheit der Hefe und der Wurze ist

Als allgemeine Regel gilt, daß das Bier umso „lauterer", d h. mit umso weniger Hefe zu schlauchen ist, je warmer der Lagerkeller, je weniger das Bier vergoren ist und je langer es lagern soll Im „grun" gefaßten Bier setzt die Nachgarung fruher und lebhafter ein und ist unter sonst gleichen Verhaltnissen auch fruher beendigt als im „lauter" geschlauchten Es ist ein grober Fehler, Bier in schlechte (warme) Lagerkeller grun zu schlauchen.

Die Nachgarung soll langsam verlaufen, weil dadurch die Schaumhaltigkeit und Kohlensaurebindung im Bier besser wird. Ist das Bier auf dem Bottich schon weit vergoren und wird es dann „grun" gefaßt, so wird die Nachgarung bald trage, und nach langerem Lagern ist das Bier kohlensaurearm, schal Auch erfolgt bei Nachgarung die Klarung des Bieres nicht so gut wie bei langsamer, stetiger Nachgarung

Auch in bezug auf den Biergeschmack ist es nicht angebracht, allzuviel Hefe auf das Lagerfaß zu bringen, also „grun" zu schlauchen, weil in diesem Falle das Bier der Gefahr der Annahme von Hefegeschmacksstoffen aus der zu Boden gegangenen, viele toten Zellen enthaltenden Hefe ausgesetzt ist.

Allgemein kann der Satz aufgestellt werden, daß Biere aus niedrig abgedarrten Malzen, normaler Vergärungsgrad bei der Hauptgarung vorausgesetzt, eher lauter als grün zu schlauchen sind, umgekehrt dagegen bei den Bieren aus hoch abgedarrten Malzen, und daß desgleichen auch bei wärmeren Kellern und langer Lagerdauer das Lauterschlauchen dem Grünschlauchen vorzuziehen ist Erreichen

aber die Biere im Gärkeller bei lauterem Zustand eine zu hohe Vergärung, so darf eben nicht lauter, sondern muß früher etwas grüner geschlaucht werden, zumal wenn sie lange liegen sollen; auch dann muß grün geschlaucht werden, wenn das reife Bier stark abgekühlt aufs Faß kommt.

Der Vergärungsgrad des Bieres nach der Hauptgärung. Während der Hauptgärung vergärt der weitaus größte Teil des vergärbaren Würzeextraktes; unter Vergärungsgrad versteht man den vergorenen Extrakt in Prozenten des Gesamtextraktes Man unterscheidet einen scheinbaren und wirklichen Vergärungsgrad, ebenso wie man auch von scheinbarem und wirklichem Extraktgehalt des Bieres spricht (s. Ausstoßbier). Ist z. B eine Würze von 12% Balling während der Hauptgärung auf 4% am Saccharometer vergoren, so ist der Vergärungsgrad (scheinbar) = 66,67%. Die Praxis rechnet immer mit dem scheinbaren Vergärungsgrad und scheinbaren Extrakt, scheinbar deswegen genannt, weil der Alkoholgehalt des Bieres dieses spezifisch leichter macht und die Saccharometerspindel darin weniger Extraktprozente anzeigt, als dem wirklichen Extraktgehalt entspricht.

Der Vergärungsgrad des Bieres ist von außerordentlicher Bedeutung für die Bierherstellung, und seine Kontrolle und Regulierung bildet die Hauptsorge des Brauers. Die Vergärung ist so zu leiten, daß die Menge des in der Hauptgärung vergorenen Extraktes (Vergärungsgrad auf dem Bottich) zu der Menge des noch auf dem Lagerfaß bis zum Ausstoß des Bieres zu vergärenden (Ausstoßvergärungsgrad) und zu dem noch im Bier verbleibenden Anteil vergärbaren Extraktes in einem bestimmten Verhältnis steht.

Würde das Bier beim Ausstoß überhaupt keinen vergärbaren Extrakt enthalten, wäre dieser während der Haupt- und Nachgärung vollständig vergoren worden, so wäre das Bier endvergoren, es hätte seinen „Endvergärungsgrad" erreicht Die Ausstoßbiere enthalten je nach ihrem Charakter und den Anforderungen, die an sie in bezug auf Geschmack und Haltbarkeit gestellt werden, noch einen kleineren oder größeren Anteil von vergärbarem Extrakt, d. h. sind von der Endvergärung mehr oder weniger weit entfernt. Biere vom Münchener Typus, also ausgesprochene Malzbiere, sind durch einen relativ hohen Gehalt an noch vergärbarem Zucker charakterisiert Norddeutsche helle Biere oder Biere vom Pilsener Typus sind zwar zumeist nicht endvergoren, sondern enthalten noch einen geringen Prozentsatz an vergärbarem Extrakt, doch arbeitet man im Interesse der Haltbarkeit bei den gewöhnlichen hellen Bieren auf möglichste Erreichung des Endvergärungsgrades hin. Je näher ein Bier dem Endvergärungsgrad ist, umso haltbarer ist es gegenüber der Hefe. In den endvergorenen Bieren vermögen sich die Hefezellen, die jedes, auch noch so klare Bier enthält, infolge des Zuckermangels nicht zu vermehren, und eine der unangenehmsten Bierkrankheiten, die Hefentrübung, wird durch die Endvergärung beim Ausstoß vermieden. Darum müssen vor allem Exportbiere, überhaupt Biere, die weit in die Kundschaft gehen und bei dieser lange und unter ungünstigen Bedingungen (in warmen Kellern) liegen, möglichst endvergoren sein. So müssen auch namentlich die kleineren Brauereien, besonders die, die keinen Eismaschinenbetrieb haben, darauf bedacht sein, ihre Biere möglichst bis zur Endvergärung zu bringen, da die Biere in den nicht genügend kalten Kellern viel mehr der Infektion ausgesetzt sind und auch die wärmeren Biere von Hause aus kohlensäureärmer sind, zudem noch beim Filtrieren mehr Kohlensäure verlieren als die kalt gelagerten Biere; die Kohlensäure ist aber eines der besten Schutzmittel gegen die Entwicklung der Hefe.

Exportbiere müssen besonders dann den Endvergärungsgrad beim Ausstoß möglichst erreichen, wenn sie pasteurisiert werden sollen, ehe sie die Brauerei verlassen. Die pasteurisierten Biere neigen gern zur Trübung infolge Ausscheidung von Eiweiß bzw Gerbstoffeiweiß, vornehmlich aber dann, wenn sie nicht genügend hoch vergoren sind. Besonders muß man bei hellen Exportbieren auf die End-

vergärung hinarbeiten, weil diese erstlich mehr als die dunklen Biere zur Nachtrübung neigen und weil außerdem im hellen Bier etwa auftretende Trübungen viel leichter sichtbar werden als im dunklen.

Im allgemeinen besitzt die Mehrzahl der gewöhnlichen Lagerbiere die Endvergärung nicht. Meistens versucht man sie auch gar nicht anzustreben, da endvergorene Biere, wenn auch nicht immer, so doch manchmal etwas leer schmecken, was seitens der Biertrinker beanstandet wird. Doch suchen sehr viele Brauereien auch bei diesem Biere der Endvergärung bis auf einige Zehntelprozente am Saccharometer nahe zu kommen. Die Endvergärung haben nahezu oder ganz die Biere vom Dortmunder Typus — stark eingebraute, hoch vergorene Biere — erreicht; sie sind deswegen auch von ausgezeichneter Haltbarkeit.

Das Bier kommt mit einem Kohlensäuregehalt von 0,35—0,4% zum Ausstoß; den Gärbottich verläßt es mit einem Kohlensäuregehalt von etwa 0,2%; zur Erzeugung der noch fehlenden 0,2% Kohlensäure mußten noch 0,4% am Saccharometer Extrakt auf dem Lagerfaß vergoren werden. Da aber nicht alle während der Nachgärung entwickelte Kohlensäure vom Bier festgehalten wird, wird meistens eine etwas größere Menge Extrakt auf dem Lagerfaß durch die Nachgärung zur Vergärung gebracht, 0,7—1—1,2% am Saccharometer. Die Hauptgärung muß also so geleitet werden, daß Biere, die möglichst nahe an den Endvergärungsgrad kommen sollen, mit der zutreffenden Menge Extrakt aufs Lagerfaß gebracht werden. Sie dürfen also in der Hauptgärung nicht zu hoch, weil sonst nicht genügend vergärbarer Extrakt für die Nachgärung übrig bliebe, aber auch nicht zu niedrig vergären, weil sonst entweder die Nachgärung zu intensiv und stürmisch verlaufen würde oder das Bier mit einem zu hohen Gehalt an noch vergärbarem Extrakt zum Ausstoß gelangen würde, was man im Interesse der Haltbarkeit unter allen Umständen vermeiden will.

Um Einfluß auf die Gärung gewinnen zu können, d. h. um zu wissen, wie man zu arbeiten hat, um den in der Hauptgärung und Nachgärung zu vergärenden Extrakt und den Rest an vergärbarem Extrakt, d. h. den Vergärungsgrad nach der Hauptgärung, den Vergärungsgrad beim Ausstoß und den Endvergärungsgrad in das richtige Verhältnis zueinander zu bringen, ist es wichtig, bereits frühzeitig über den Endvergärungsgrad des Bieres unterrichtet zu sein. In Betrieben mit gut geordneter Betriebskontrolle wird daher der Endvergärungsgrad bereits sofort nach dem Anstellen der Würze auf dem Bottich oder spätestens beim Schlauchen festgestellt.

Der Endvergärungsgrad des Bieres bzw. der Ausstoßvergärungsgrad wird abhängen von der Menge des vergärbaren Extraktes der Würze. Man sprach früher viel von leicht vergärbarem und schwer vergärbarem Würzeextrakt; ersterer sollte während der Hauptgärung, letzterer während der Nachgärung vergären bzw. zum Teil im Bier verbleiben, damit wollte man auch den scharfen Einschnitt erklären, den die Gärungserscheinungen in der Praxis zwischen Haupt- und Nachgärung erkennen lassen. Man ist jedoch zur Erklärung der praktischen Gärungserscheinungen keineswegs auf diese durchaus nicht bewiesene Theorie angewiesen; vielmehr kann man die scharfe Trennung zwischen Haupt- und Nachgärung auch erklären mit der allmählichen Verschiebung des Verhältnisses von vergärbarem zu unvergärbarem Extrakt in der Würze und mit Veränderungen physiologischer und auch mechanischer Art (Verschleimung), die die Hefe erfährt und die ihre Gärtätigkeit in einem gegebenen Augenblick herabsetzen. Beim Verbringen auf das Lagerfaß durch Umpumpen oder Laufenlassen reinigt sich die Hefe zum Teil schon von der Verschleimung, schließlich greift aber auch enzymatische Arbeit noch ein und befreit die Hefe von der Schleimhülle, wodurch die Diffusion des Zuckers in das Innere der Hefenzelle wieder ermöglicht ist — die Gärung setzt wieder langsam ein — Nachgärung.

Bei sehr warmer Gärführung, z. B. im Laboratorium, bei der ja auch die Hefe immer in die Staubform übergeht, d. h. keinen Bruch bildet, verläuft die Hauptgärung und Nachgärung in eins: das Bier gärt glatt durch, bis es zu Ende vergoren ist. Unter diesen Umständen tritt keine Verschleimung der Hefezellen ein, weil bei der hohen Temperatur die Peptase der Hefe durch ihre schleimlösende Tätigkeit die Wandung der Hefenzelle frei und durchlässig erhält.

Wie weit nun in der Praxis die Gärung in den einzelnen Gärungsstadien geht, wird nicht nur abhängen von dem Gehalt der Würze an vergärbarem Zucker, sondern neben anderen Faktoren, auf die die Hefe bei ihrer Gärtätigkeit angewiesen ist, z. B. völligem Fehlen von Sauerstoff, von dem früheren oder späteren Eintreten der Verschleimung der Hefezellen und ihrem Vermögen, sich von der gärungshemmenden Schleimhülle zu befreien.

Es gibt Hefen, die unter denselben Bedingungen bei der Hauptgarung viel Extrakt vergären, andere, die wenig vergaren; diese Eigentumlichkeit behalten diese Hefen lange Zeit und unter den verschiedensten Verhaltnissen bei, sie ist eine konstante Rasseneigenschaft. Man unterscheidet in dieser Beziehung zwischen hoch, mittelhoch und niedrig vergarenden Hefen, die aber alle dem an sich hochvergarenden Typus FROHBERG angehoren (die stets niedrig vergarende Hefe Saaz wird zur Bierherstellung nicht benutzt) und bei der Laboratoriumsgarung alle den gleich weiten Endvergarungsgrad erreichen Die weitaus meisten Hefen gehoren hoch vergarenden Rassen an Oft gehen Hefen als schwach vergarend, sind es aber nicht, was sich sofort zeigt, wenn man sie in andere Verhaltnisse bringt

Es gibt allerdings konstant schwach vergarende Hefen, nahmlich die vom Typus Saaz; diese werden aber wegen ihrer ublen Begleiterscheinungen in der Praxis nicht verwendet. Man darf diese Hefen nicht mit den „scheinbar" (vorubergehend) schwach vergarenden Hefen verwechseln, wie sie in der Praxis vorkommen, wo sie durch Angewohnung schwacher vergarend geworden sind (in Bayern bei der Herstellung dunkler Biere) Bringt man diese Hefen in andere Verhaltnisse, z B. von Bayern nach Norddeutschland oder Bohmen, so werden sie nach einigen Fortpflanzungen („Führungen") wieder hoher vergaren

Hoch vergarende Hefen lassen sich nicht in echte niedrig vergarende umzuchten, und die echten niedrig vergarenden Hefen lassen sich nicht in hoch vergarende umwandeln; dagegen konnen die durch Anpassung niedrig vergarend gewordenen Hefen durch langere Kultur bei hoher Temperatur und starker Luftung hoher vergarend gemacht werden Die hoch vergarenden Heferassen zeigen meist Vergarungskonstanz. Die Differenzen in der scheinbaren Vergarung im Garkeller betragen bei normalen Verhaltnissen gewohnlich nicht mehr als 10%, ofter darunter (zwischen 5,5 und 6,5%) In veranderte Verhaltnisse gebracht, kann dieselbe Hefe gleich hoch, hoher oder niedriger vergaren, u zw vorubergehend oder bleibend.

Die Menge der Anstellhefe hat auf den Vergarungsgrad im Garkeller und auf den Ausstoßvergarungsgrad keinen Einfluß Die Gartemperatur ist ebenfalls innerhalb der in der Praxis gezogenen ziemlich engen Grenzen oft ohne Einfluß, mitunter aber bewirkt eine Erhöhung der Gartemperatur um 2° eine bemerkenswerte Steigerung des Vergarungsgrades. Das Extrem davon ist, daß bei sehr warmer Gärführung (im Laboratorium bei der Bestimmung des Endvergärungsgrades) die Wurze sehr hoch, d h bis zu Ende vergoren wird

Hohe Vergarung liefern Wurzen aus gut gelosten und uberlosten Malzen. Malze aus schwach geweichter und knapp geloster Gerste geben oft abnorm niedrig, überloste Malze abnorm hoch vergarende Wurzen, so daß man durch die Malzfuhrung die Vergärung des Bieres stark beeinflussen kann In Jahren, in denen die Gersten sich schwer losen, klagt der Brauer auch zumeist uber zu niedrige Vergarung, die oft von schonem Glanz des Bieres und grobem „Bruch" auf dem Garbottich begleitet ist Junge Malze aus noch nicht „bodenreifer" Gerste geben oft abnorm niedrig vergarende Wurzen; dieselbe Gerste gibt spater normal vergarende Wurzen, wie uberhaupt mit zunehmendem Alter des Malzes die Vergarung allmahlich hoher wird, was mit den Veränderungen, die das Malz beim Lagern erleidet (Nachlosungsvorgange, Ubergang knapp geloster in normal geloste Malze), im Zusammenhang steht

Auch die Darrung des Malzes ist von Einfluß auf die Vergarung Würzen aus hoch abgedarrten Malzen vergaren niedriger als solche aus niedriger abgedarrten, auch wenn der Zuckergehalt der Wurzen aus beiden Malzen annahernd gleich ist Uberlostes Malz, niedrig gedarrt, hat besonders hohe Vergarung zur Folge, wurde es hoch abgedarrt, so wird die Vergarung nicht im gleichen Maße erniedrigt, wie bei weniger gelosten Malzen Auf mangelhaften Darren rasch und hoch abgedarrte Malze geben trage und schwer vergarende Wurzen, langsames Darren hat besonders bei gut gelosten Grunmalzen Malze zur Folge, deren Wurzen abnorm hoch vergaren

Die Hopfengabe und die Art des Hopfens beeinflußt den Vergarungsgrad des Bieres nicht

Das Maischverfahren ist von relativem Einfluß auf den Vergarungsgrad Durch das Maischverfahren kann man den Zuckergehalt der Wurzen und damit den Endvergarungsgrad, der ja proportional bzw. identisch ist mit dem Zuckergehalt der Wurzen, innerhalb sehr weiter Grenzen regulieren, aber nicht immer den Vergarungsgrad auf dem Bottich Alle Maßnahmen beim Maischen, die lediglich auf eine Beeinflussung des Zuckerverhaltnisses in der Wurze hinauslaufen, sind für den Vergarungsgrad in der Hauptgarung ohne großen oder ohne jeden Einfluß Dagegen fuhren oft Maßnahmen beim Maischen, die in den Wirkungsbereich der Peptase eingreifen, bei niedrigen Vergarungen oft zu hoheren, vorraussichtlich deswegen, weil die schleimigen Stoffe der schlecht vergarenden Wurzen durch die Peptonisationsvorgange in wasserlosliche Verbindungen ubergefuhrt werden, die die Hefe nicht mehr verschleimen konnen Meistens verliert sich durch diese Maßnahme auch die starke Bruchbildung, die Hefe geht in die Staubform uber, die immer hohere Vergarung zur Folge hat.

Von Interesse ist auch noch die Wirkung indifferenter Stoffe auf den Garverlauf und die Hohe der Bottichvergarung Diese Wirkung kann ebenfalls durch die Arbeitsweise bei der Malz- und Wurzebereitung geregelt werden. Je nachdem, ob man eine eiweißarme oder eiweißreiche Gerste lang oder kurz vermalzt, ob man lang oder kurz maischt, ob man hohe oder niedrige Maischtemperaturen bevorzugt, hat man wenig oder viel hochmolekulares Eiweiß in der Wurze Ein großer Teil davon wird beim Kochen der Wurze in der Hopfenpfanne als eigentlicher „Trub" ausgeschieden und gelangt nicht mit in den Garbottich Das in der heißen Wurze geloste Eiweiß dagegen scheidet sich zum Teil bei der Abkuhlung auf dem Weg zum Garbottich, teils im Garbottich selbst im Laufe der Garung unter dem Einfluß der kalten Temperatur, des zunehmenden Alkohol- und Sauregehaltes des Bieres aus Die Menge und Art dieses fein verteilten Trubs ist zum Teil abhangig von der Behandlung, die die Wurze auf dem Wege von der Hopfenpfanne bis zum Garbottich erfahrt. Eine uber den Lauterbottich oder einen besonderen Setzbottich ausgeschlagene Wurze ist anders zusammengesetzt als eine uber das Kuhlschiff ausgeschlagene Wurze, bei der man eine auf die plotzliche Abkuhlung,

das „Abschrecken“, zurückzuführende besonders grobe Trubausscheidung zu beobachten glaubt. Beide Würzen enthalten wiederum mehr Trub als eine andere, die durch Trubsack oder Trubpresse filtriert wird. Je nachdem man nun viel oder wenig Trub in den Gärbottich bringt, erhält man eine hohe oder niedrige Vergärung, denn der Trub wirkt als indifferenter Stoff gärungsfördernd. Aber er kann auch als Fällungsmittel auf die Hefe wirken, u. zw. dann, wenn er in den späteren Stadien der Gärung unter dem Einfluß von niedriger Temperatur, Alkohol und erhöhter Acidität entsteht; in diesem Falle erniedrigt er die Vergärung, indem er die Hefezellen verkittet, die Bruchbildung befördert und dadurch, daß er die Zellenkonglomerate beschwert, die Hefe zu früherem Absetzen bringt. Wir haben also hier die interessante Erscheinung, daß Stoffe gleicher oder ähnlicher Art gärungsfördernd oder hemmend wirken können, je nachdem sie in einem früheren oder späteren Stadium der Gärung eingreifen, man muß noch hinzufügen: je nachdem sie gröber oder feiner zur Ausscheidung gelangen, das wird das Entscheidende sein. Grobe Ausscheidungen wirken als indifferente Stoffe, wenn überhaupt, erhöhend auf die Vergärung, feine Ausscheidungen führen zur Verkittung der Hefezellen und Bruchbildung und damit zur Erniedrigung des Vergärungsgrades; am schlimmsten aber wirken die allerfeinsten Ausscheidungen kolloidaler Natur, die die Hefezellen auf ihrer ganzen Oberfläche verschmieren und die Gärung unter Umständen schon sehr frühzeitig ganz zum Stillstand bringen können.

In manchen Jahren ist die Vergärung auf dem Bottich abnorm niedrig; trotz Vorhandenseins großer Mengen von Zucker, Eiweiß und Salznahrung in der Würze stellt die Hefe schon frühzeitig ihre Tätigkeit ein und ist durch die landläufigen Mittel, wie Drauflassen, Umpumpen und etwas wärmere Temperatur, nicht zur Weitergärung zu bewegen. In diesem Falle sind die Würzen infolge Eigenart der Hefe reich an kolloidalen Stoffen, die sich erst später auf dem Bottich bei zunehmender Acidität, an der es vorher gefehlt hat, ausscheiden, u. zw. in unendlich feiner Form, in der sie die Hefe überziehen, verschmieren und sie rein mechanisch an der Weitergärung hindern. Hier hilft: Abfiltrieren der verschmierten Hefe und Neuanstellen mit frischer Hefe – ein Beweis, daß die Zusammensetzung der Würze in bezug auf Hefennährstoffe nicht an der mangelhaften Vergärung schuld war –, ferner Malzmehl- oder Malzauszugzusatz. Beim Malzmehl könnte man an die Wirkung des Mehles als indifferenten Stoffes denken oder auch an dessen Diastasegehalt. Daß es nicht nur als indifferenter Stoff wirkt, beweist der Umstand, daß ein Malzauszug die gleiche Wirkung hat, daß die Diastase nicht das Movens ist, beweist der Zuckerreichtum der schlecht vergärenden Würze. Das Wirksame ist vielmehr aller Wahrscheinlichkeit nach die Protease des Malzes, die den eiweißartigen Hefenschleim von der Hefenzelle weglöst und diese wieder gärtauglich macht. An die Hefenährstoffe des Malzauszuges braucht man erst gar nicht zu denken, da die Würze daran einen großen Überschuß hat.

Daß die Trubsackwürze, die meist ganz klar filtriert ist, in der Regel höher vergärt als die trubhaltige Würze, scheint der Lehre von der Wirkung indifferenter Stoffe zu widersprechen. Man hat diese Tatsache mit der stärkeren Lüftung der Trubsackwürze zu erklären versucht; näher liegt aber die Erklärung, daß die Trubsackwürze infolge intensiverer Filtrierung über den schleimigen Trub, der gewissermaßen ein Ultrafilter bildet ähnlich dem Ferrocyankupfer, weitgehend befreit ist von den kolloidalen Körperchen, die die Hefe später verschmieren und an der Gärung behindern.

Hierher gehört auch die Wirkung des Brauwassers auf den Vergärungsgrad. Carbonatwasser, d. h. Brauwasser mit einem hohen Gehalt an kohlensauren Salzen, bewirken Bruchbildung auf dem Bottich, frühzeitigeres Rasten der Gärung und niedrigeren Vergärungsgrad. Die Carbonate setzen die Acidität der Würze herunter und damit die Ausscheidung der eiweißartigen kolloidalen Verbindungen der Würze beim Hopfenkochen; während der Gärung steigt infolge Säurebildung durch die Hefe die Acidität, und die Kolloide gelangen zur Ausscheidung und verkitten die Hefe, bewirken damit Bruch und Verlangsamung der Gärung.

Die löslichen Erdsalze, wie Gips, Chlorcalcium, Bittersalz, heben die aciditäterniedrigende Wirkung der Carbonate auf, die Würzen aus Gipswasser sind saurer, koagulieren in der Hopfenpfanne reichlicher aus, sind ärmer an sich später ausscheidenden Kolloiden, sie verschmieren demgemäß die Hefe nicht so sehr, geben nicht so frühzeitig und reichlich Bruch und vergären höher.

Die Erzielung eines den Verhältnissen und dem Biertypus angemessenen Vergärungsgrades auf dem Bottich ist eines der interessantesten, aber auch unter Umständen schwierigsten Probleme der Brauerei. Oft muß man, wenn man nicht rechtzeitig das richtige Mittel zur Abhilfe trifft, schlauchen, ohne den erwünscht hohen Vergärungsgrad erreicht zu haben, weil die Hefe durchgefallen ist und das Bier auf dem Bottich tot dasteht, die Folge ist entweder eine zu stürmische Nachgärung mit ihren Nachteilen oder, falls auch diese ausbleibt, ein niedrig vergorenes, träge schmeckendes, nicht haltbares Ausstoßbier. Oder man muß trotz des erreichten erwünschten Vergärungsgrades das Bier noch weiter auf dem Bottich belassen, weil die Hefe sich noch nicht in genügendem Maße aus dem Bier ausgeschieden hat. Die Folge davon ist ein auf dem Bottich zu hoch vergorenes Bier mit mangelhafter Nachgärung und allen daraus entstehenden Übelständen, wenn man für deren Abstellung nicht noch auf dem Lagerfaß Sorge trägt. Aussehen und Vergärungsgrad müssen harmonieren, dann sind die Verhältnisse normal.

Biere von weinigem Charakter, Exportbiere, nach Dortmunder Art gebraute Biere, müssen eine hohe Vergärung auf dem Bottich erreichen, Münchener Süßbiere sollen nur niedrig vergären. Als niedrige Vergärung kann man eine Vergärung unter 55%, als mittlere eine von 55–65% und als hohe eine über 65% bezeichnen.

Die Gärdauer bietet ebenfalls einen Anhalt für die Beurteilung des Gärverlaufes und des ganzen Bierherstellungsprozesses. Die Gärung auf dem Bottich soll „flott“ verlaufen, d. h. aber keinesfalls zu schnell und stürmisch, sondern stetig. Träger und stockender Gärungsverlauf weist auf schlechte Hefe, häufiger noch auf fehlerhaft zusammengesetzte Würze aus schlechtem oder fehlerhaft verarbeitetem Malz. Die Biere aus träger Gärung sind durchweg minderwertig.

Bei einer Temperatur der gärenden Würze von 5—9° und einer Hefengabe von 0,4—0,5 *l* pro 1 *hl* beträgt die normale Gärdauer für

10gradiges Bier	8 Tage
11 „ „	9 „
12 „ „	10—11 „
13 „ „	11—13 „
14 „ „	13—14 „

Das Fassen des Bieres. Nach Beendigung der Hauptgärung heißt die vergorene Würze Jungbier; es ist „reif zum Fassen", „fässig", reif zum „Schlauchen", d. h. es wird nunmehr mit Schläuchen, die zum Teil durch Kupferleitungen ersetzt sind, aufs Lagerfaß verbracht, wo es die Nachgärung, Klärung und Reifung durchmacht.

Zunächst wird die auf der Oberfläche des Bieres schwimmende „Decke", bestehend aus Schaum, Harz- und Eiweißausscheidungen, vermischt mit Hefe, mittels eines fein durchlochten flachen Löffels abgehoben. Dann wird der am Bottich vorn seitlich sitzende Spundverschluß mit einer Schlauch- oder Kupferleitung in Verbindung gesetzt, durch die das Bier nach dem Lagerfaß läuft oder mittels einer sog. Wergel- (Würgel-) Pumpe oder noch besser mittels sog. Druckregler gepumpt wird. Das faßreife Bier hat gewöhnlich eine Temperatur von 5—6°. Ein weiteres Herunterkühlen des Bieres beim Verbringen aufs Faß ist da angebracht, wo die Nachgärung absichtlich verlangsamt oder gehindert werden soll, z. B. bei Bieren, die mit hohem Zuckergehalt zum Ausstoß gebracht werden sollen (Münchener, Süßbier); das Abkühlen wird sich ferner empfehlen bei warmen Lagerkellern, bei langen Wegen, die das Bier zum Lagerkeller zurückzulegen hat, bei sehr hoch vergorenen Bottichbieren, deren Nachgärung im Interesse einer längeren Lagerung verlangsamt werden soll. Man kann als Regel aufstellen: Bei schlechten Lagerkellern ist jedes Bier zu kühlen, bei guten Kellern nur hoch vergorenes Bier, das länger lagern soll und dann entsprechend „grüner" gefaßt werden muß

Beim Schlauchen wird das Bier nicht restlos vom Bottich abgelassen; über der Hefe, die am Boden sitzt, bleibt einige Zentimeter hoch Bier stehen, damit von der abgesetzten Hefe nichts mit aufs Lagerfaß kommt. Das auf der Hefe stehende Bier wird durch eine am Bottichboden befindliche Spundöffnung abgelassen, so daß möglichst wenig Hefe mitzieht (das „Abseihen", die „Abseihe"), was man durch Verwendung geeigneter Bottichventile erreicht. Die „Abseihe" kommt auf ein besonderes Faß, das „Restfaß"

Wenn das Bier vollständig von der Hefe abgelaufen ist, muß die Hefe als feste Masse am Boden liegen. Bei schlechten Gärungen liegt sie locker, das Ablassen des Bieres ist dann sehr erschwert; es geht sehr viel Hefe mit aufs Lagerfaß, man erhält sehr viel Abseihbier (Bierverlust) und zu wenig und schlecht sortierte Hefe.

Die Entnahme und Weiterbehandlung der Hefenernte ist nun eine überaus wichtige Arbeit Der Brauer muß hier eine Trennung verschiedener Hefenrassen vornehmen, u zw. auf Grund der „Schichtenbildung" (natürliche Reinzucht). Die Schichtenbildung kommt in folgender Weise zustande Unmittelbar nach dem Anstellen der Würze beginnt die Hefentätigkeit Durch die entwickelte Kohlensäure wird die Hefe in der Flüssigkeit schwebend erhalten Es sinken nur die Zellen zu Boden, die aus Mangel an Lebenskraft oder durch mechanische Vermengung mit Hopfenharz an der Gärtätigkeit verhindert sind, und weiter die Hefenrassen, denen das Klima der Umgebung nicht zusagt Aus diesen und dem sich absetzenden Trub besteht die Bodenschicht Inzwischen entwickelt und vermehrt sich die übrige Hefe im Stadium der steigenden Gärung, sie reift, es tritt Bruch und Klärung ein, und es bildet sich eine zweite Schicht, die Kernhefe.

In der Zeit der fallenden Gärung tritt keine Hefenvermehrung mehr ein, in der Flüssigkeit schweben noch normale Hefenzellen, die infolge von ungenügendem

Zusammenballen sich nicht absetzen konnten, und gegebenenfalls wilde Hefen, die sich jetzt frei entwickeln können. Schließlich setzen sich auch diese bis auf die Nachzügler zu Boden und bilden die dritte Schicht, bestehend aus leichter Hefe.

Wenn das Bier schlauchreif ist, hat sich die Hefe in vier Teile zerlegt. Die noch im Bottichbier schwebenden Zellen kommen ins Lagerfaß und haben hier die Nachgärung zu besorgen. Von der Bodenhefe wird die oberste Schicht abgestrichen und entfernt. Die mittlere Schicht, die Kernhefe, wird als Anstellhefe verwendet, und die unterste, trubhaltige Schicht wird wie die oberste beseitigt. In dieser mit der Schichtenbildung rechnenden Arbeitsweise haben wir ein System der natürlichen Reinzucht vor uns.

Die Obergärung.

Früher war die Obergärung allgemein gebräuchlich. Später wurde sie durch die Untergärung ganz in den Hintergrund gedrängt und hielt sich nur noch für einige Spezialbiere, deren Produktion aber auch immer mehr zurückging. Im letzten Jahrzehnt hat die Obergärung auch in den Ländern, in denen die Untergärung dominiert, wieder an Umfang gewonnen, in Österreich trifft man die Obergärung nur höchst selten; in Deutschland, Frankreich und Belgien werden viele Lokalbiere auf Obergärung erzeugt, in England wird fast ausschließlich auf Obergärung gearbeitet.

Die obergärigen Biere unterscheiden sich im Geschmack von den untergärigen, doch stellt man auch stellenweise Lagerbiere auf Obergärung von guter Qualität her. Die Obergärung hat gegenüber der Untergärung eine Reihe von Vorteilen; die obergärigen Biere lassen sich ohne Zuhilfenahme von Eis oder künstlicher Kälte erzeugen; ihre Herstellung ist rasch und leichter, sie brauchen nicht erst Wochen und Monate in kalten Kellern zu lagern, sondern sind oft schon nach einigen Tagen verkäuflich. Sie sind aber, abgesehen von den sehr stark eingebrauten englischen obergärigen Bieren, weniger haltbar als die untergärigen.

Die Rohstoffe für die Herstellung obergäriger Biere sind dieselben wie die für die Bereitung der untergärigen Lagerbiere benutzten; außerdem wird für gewisse obergärige Biere (Süßbiere) noch Zucker, für das Berliner Weißbier und das Grätzer Bier Weizenmalz verwendet. Zur Gewinnung der Würze können die Maischverfahren, die für das untergärige Bier geübt werden, auch benutzt werden; doch arbeitet man vielfach „auf Infusion", also ohne Maischekochen.

Das Eigenartigste bei der Herstellung obergäriger Biere ist die Gärführung: die Obergärung. Sie wird durchgeführt mit einer besonderen Art von Saccharomyces cerevisiae, der obergärigen Bierhefe. Das charakteristische Merkmal der obergärigen Hefe ist die Ausscheidung derselben nach oben, der sog. Auftrieb bei der Gärung. Dabei hängt es von vielen durch die Hand des Praktikers zu regelnden Faktoren ab, ob die ganze Hefe ausgestoßen oder ob ein verschieden großer Teil, statt auf der Oberfläche der Gärflüssigkeit, auf dem Boden des Gärgefäßes abgesondert wird.

Die obergärige Hefe setzt, zum Unterschied von der untergärigen, die bei der Gärung nur kleine Sproßverbände mit höchstens vier Zellen bildet, Sprossen in großer Zahl an, bis zwanzig in einem Verbande, der sich nur schwer in seine einzelnen Glieder trennt und nach vollendeter Vermehrung der Zellen noch im Zusammenhang bleibt.

Außer durch den Auftrieb sind die obergärigen Hefen noch durch einige andere Merkmale charakterisiert: sie vergären Melitriose nur teilweise, während untergärige Hefen sie vollständig vergären. Auf Grund dieser Eigenart können sie im „EINHORNschen Saccharometer" nachgewiesen werden. Im Würzestrichpräparat in der Hefekammer wachsen die obergärigen Brauereihefen meistens in ziemlich regelmäßig verzweigten Sproßverbänden, die länger als die untergärigen ihren festen Zusammenhang behalten, wie sie auch, wie bereits erwähnt, im Bier in sehr verzweigten, lange zusammenhaltenden Sproßverbänden wachsen, bis 20 Zellen in einem Verband, gegen 4—5 Zellen bei der untergärigen Hefe. Obergärige Bierhefen zeigen beim Verrühren mit Wasser auf dem Objektträger nur mäßige, manchmal sogar gar keine flockige Beschaffenheit, im Gegensatz zu den stark flockenbildenden untergärigen Bierhefen. Im Bier aber können sie sich zu außerordentlich grobgrießigen und grobflockigen Klumpen zusammenballen und den schneidigsten Bruch geben. Die obergärigen Bierhefen verlieren im Ruhezustand, z. B. bei der Lagerung, ihren Zymasegehalt viel leichter als die untergärigen und erleiden auch viel schnellere Verflüssigung durch die Bildung tryptischer Enzyme und deren Einwirkung auf die protoplasmatischen Eiweißstoffe des Zelleninhaltes. Im gärenden Bier tritt viel weniger ein Zymasezersetzungsprozeß ein. Die Hefen bleiben haltbarer und gärkräftiger als im Zustand der freien Aufbewahrung, gepreßt oder flüssig. Die Haltbarkeit nimmt im fortschreitenden Grade mit der Steigerung der Temperatur ab, da die Zerstörung der Zymase und besonders des Protoplasmas durch eiweißspaltende Enzyme mit steigender Temperatur wächst, sie müssen daher möglichst kalt aufbewahrt werden. Die obergärigen Brauereihefen Deutschlands gehören teils dem Typus FROHBERG an (hochvergärend), teils dem Typus Saaz (niedrigvergärend).

Zur Durchführung einer Obergärung sind besondere, auftrieberzeugende obergärige Hefen erforderlich, die ebenso wie die Gärung selbst nach sachgemäßem Verfahren behandelt werden müssen, wenn das obergärige Gärungsbild in vollendeter Form zur Entwicklung kommen soll. Dabei hat sich die Behandlung von Hefe und Gärung auf die möglichste Fernhaltung von Bakterieninfektionen, auf den Schutz vor zu weitgehender Abkühlung und auf die Ausschaltung aller derjenigen Faktoren zu richten, die das Auftriebsvermögen und die Vermehrung der Hefe hemmen.

Die Obergärung vollzieht sich meistens bei höheren, vielfach aber auch bei ebenso niedrigen Temperaturen wie die Untergärung. Die Grenzen nach unten und oben sind etwa 8 und 25°. Weiter nach unten in der Temperatur zu gehen, verbietet sich aus dem Grunde, weil dann die Auftriebs-

fähigkeit der Hefe zu stark beschränkt wird. Für Biere, die möglichst niedrig vergären sollen oder auch einer längeren kalten Lagerung unterworfen werden, wird vorteilhaft eine niedrige Gärtemperatur (10–14°) gewählt. Für Biere von hoher Vergärung kann besonders eine mittlere Gärtemperatur (15 bis 18°) angewendet werden. Höhere Gärtemperaturen sind vielfach bei der Faßgär erforderlich und finden teilweise bei manchen Spezialbieren, z. B. beim Berliner Weißbier, sodann in manchen englischen Stoutbrauereien Anwendung, stellen sich aber auch vielfach ungewollt zur heißen Jahreszeit ein, wenn keine Vorrichtungen zur Kühlung vorhanden sind.

Der Gebrauch sehr hoher Gärtemperaturen vermindert das Flockenbildungsvermögen, die Hefe kommt lockerer zur Ablagerung, und die Klärung des Bieres wird verlangsamt, außerdem aber wird auch der Bakterieninfektion Vorschub geleistet. Ein Zurückdrücken der Temperatur nach dem Eintreten bzw. Zurückfallen der hohen Kräusen ist für den Auftrieb der Hefe schädlich und darum zu unterlassen und erst im letzten Stadium der Klärung vorzunehmen; zweckentsprechender ist es, bei der ansteigenden Klärung schon zu kühlen und dadurch einer zu hohen Temperatursteigerung vorzubeugen.

Die Obergärung arbeitet im Unterschiede zur Untergärung mit verschiedenen Gärmethoden, deren Verschiedenartigkeit einerseits durch die Form der Gefäße, andererseits durch die Art der Hefegewinnung und der Ableitung des Ausstoßbieres bedingt und gekennzeichnet wird. Als Gärgefäße benutzt man entweder Bottiche oder Fässer (Bottichgär oder Faßgär). Die Bottichgär bringt einen besseren Auftrieb und ein vollkommeneres Ausstoßen der Hefe hervor, die nicht mehr in das Bier zurückfällt. Die Folgen sind: bessere Klärung, geringere Satzbildung, weniger Geläger und geringerer Bierschwand. Bei der Faßgär ist der Auftrieb schlechter, der Hefeausstoß unvollkommener, da sich die Hefe beim Auftrieb an der Wölbung des Fasses stößt, wieder ins Bier zurückfällt und nur allmählich ausgestoßen werden kann, zum erheblichen Teil aber im Bier verbleibt und zu Boden fällt, wo sie sich nur langsam und locker setzt, infolgedessen man stärkeres Geläger und größeren Bierschwand erhält, der umso größer ist, je kleiner die Gärfässer sind.

Die Bottichgärung kann kälter geführt werden als die Faßgärung, da der Auftrieb bei ersterer in kälteren Temperaturen noch verhältnismäßig gut vonstatten geht, wenn für ausreichende Lüftung und reichliche Hefengabe Sorge getragen wird. Bei der Faßgär sind kältere Temperaturen viel weniger anwendbar, weil das Sauerstoffbedürfnis der Hefe nicht ausreichend befriedigt wird. Der Auftrieb wird daher mangelhaft, die Hefe kommt nur schwach zum Ausstoß, das Bier bleibt lange trübe, und die Hefe geht zum größten Teil zu Boden; die Gärung bleibt unzureichend und zieht sich lange hin. Darum ist bei Faßgär höhere Gärtemperatur und kräftige Lüftung vor dem Auftrieb nötig.

Bei gleich hoher günstiger Gärtemperatur und gleicher Hefengabe wird die Vergärung in Bottichen niedriger sein als in Fässern, besonders wenn hochvergärende Hefen zur Anwendung kommen. Bei niedriger Gärtemperatur wird man dagegen bei der Faßgärung eher niedrige Vergärung erhalten als bei der Bottichgär, zumal wenn niedrig vergärende Hefen Anwendnng finden, da die durch die niedrige Temperatur und den Mangel an Sauerstoff bei der Faßgär bewirkte Hemmung des Wachstums und der Gärtätigkeit größer ist, trotz der längeren Suspension der Hefezellen, als bei der Bottichgär.

Eine Sonderung der Hefezellen nach ihren natürlichen Eigenarten, nach dem Grad ihres Wachstums- und Auftriebvermögens, nach Gärkraft und Schwere u. s. w. kann bei der Faßgär nicht stattfinden, da mit dem aus dem Spundloch ausgestoßenen Bier zugleich alle in dem betreffenden Bierquantum enthaltenen Hefen ausgeworfen werden und sich in dem Auftrieb restlos durcheinandermischen.

Die Bottiche sind besser reinzuhalten als die Fässer; die Schwandung an Bier ist bei der Bottichgär geringer als bei der Faßgär; die Biere klären sich in Bottichen schneller und besser, die Hefen kommen vollständiger zum Ausstoß als in den Fässern. Die Biere und Hefen sind bei der Faßgär dadurch auch noch mehr Infektionen ausgesetzt, als sie beim Überfließen über die äußere Faßwandung die am Fasse anhaftenden Infektionskeime leicht in sich aufnehmen.

Faßgär kann nur empfohlen werden in kleinen Betrieben mit schwachem Absatz, bei überständigem, d. h. nicht rechtzeitig an die Kundschaft abgegebenem Bier ist das Bier im Faß besser geschützt als auf dem Bottich, es hält die Kohlensäure fester als das Bottichbier, und die Gärung dauert länger an als auf dem Bottich, infolgedessen das Bier nicht so rasch an Kohlensäure verarmen kann.

Sonst, bei schnellem Umsatz und großer Produktion, ist die Bottichgär empfehlenswerter. Bei manchen obergärigen Bieren ist es seit jeher üblich gewesen, darnach zu arbeiten, ohne daß sich gerade eine Notwendigkeit dafür herausgestellt hatte. Es gibt aber Biere, z. B. das Berliner Weißbier, bei deren Herstellung Bottichgär unbedingt angewendet werden muß.

Die Obergärung darf nicht kalt geführt werden, da die Gärung dann nicht in der für eine regelmäßige Betriebsführung erforderlichen Weise verlaufen und die Hefe nicht zur ausreichenden Neubildung von Zellen, Gärbetätigung und Ausscheidung aus dem Bier kommen kann. Zur Durchführung der Gärung sind deshalb verhältnismäßig hohe Temperaturen notwendig, die indes in Einzelfällen wieder sehr stark voneinander abweichen können, je nachdem es im Hinblick auf die Qualität des betreffenden Bieres erwünscht oder zulässig ist. Die passendsten Temperaturen liegen zwischen 12 und 22°. Biere, die sehr hoch vergären sollen und deren Eigenart es zuläßt bzw. erfordert, wie z. B. englische Biere, werden warm gegoren. Ebenso fordert Berliner Weißbier, wenn es einen hohen Grad von Schärfe und Säure erhalten soll, eine warme Gärführung. Biere, die nur schwach vergären sollen, werden kälter geführt, ebenso solche, die kalt gelagert und filtriert in den Konsum gebracht werden sollen, bei diesen können Gärtemperaturen von 8–12° angewendet werden, wie sie vielfach bei der Untergärung auch üblich sind und hier als warme Gärführung bezeichnet werden.

Von einer Kühlung des gärenden Bieres sieht man bei der Obergärung zweckmäßig ab, da sie die Hefe in ihrer Auftriebsbewegung hemmt und der Klärung und Bruchbildung hinderlich ist, wenn

die Kühlung in der zweiten Hälfte der Gärung erfolgt. Man kühlt am besten den Gärraum entsprechend und läßt die Gärung sich ungehindert entwickeln.

Die Gärzeiten wechseln je nach der Stärke des Bieres, sind aber von verhältnismäßig kurzer Dauer, was einesteils eine Folge der wärmeren Gärführung, andererseits, u. zw. in wesentlicherem Maße, eine Folge der schnelleren Entwicklung und Ausreifung der obergärigen Hefezellen ist, die bei den höheren Temperaturgraden ihr Wachstum viel früher zum Abschluß bringen als die untergärigen. Die Gärdauer bewegt sich in den Grenzen zwischen zwei und sieben Tagen.

Die Obergärung vermag alkoholärmere Biere zu liefern als die Untergärung, da es obergärige Hefen gibt, die sich durch die Behandlung in der Praxis derart akklimatisieren und beeinflussen lassen, daß sie abnorm niedrige Vergärung (25–30% scheinbarer Vergärungsgrad) erzeugen. Mit Hilfe der Obergärung ist man daher auch imstande, Biere mit höherem Extraktgehalt, mit sehr viel unvergorenem Zucker, d. h. Biere mit erheblich süßerem Geschmack, zu erzeugen als bei der Untergärung. Der Obergärung kommt daher insofern eine wesentliche Bedeutung zu, als sie in Fällen niedriger Vergärung ein extraktsparendes Mittel darstellt, das dem Brauer die Möglichkeit an die Hand gibt, Biere von ungewöhnlich hohem Extrakt zu bereiten, ohne daß dazu abnorm hochprozentige Würzen benötigt werden, andererseits Bier von einem so niedrigen Alkoholgehalt, wie es bei der Untergärung nicht möglich ist.

Die obergärigen Biere sind im Geschmack weicher und milder als die untergärigen, was nicht nur auf das für erstere meistens geübte Infusionsmaischverfahren, sondern auch auf die höheren Gärtemperaturen und die Besonderheit der obergärigen Hefen zurückzuführen ist.

Die Hefengabe erfolgt bei der Obergärung in derselben Menge und Art wie bei der Untergärung. Wie bei dieser unterscheidet man auch verschiedene Gärstadien. Bei der Bottichgärung kommt die Gärung ebenso an wie bei der Untergärung. Die Würze überzieht sich mit einem weißen Schaum, sie „rahmt“. Im zweiten Stadium wird der Schaum dichter, er hebt sich und erhält ein gekräuseltes Aussehen; er wird klebrig und dunkel, es werden größere Mengen Hopfenharz ausgeschieden: „Hopfentrieb“. Im dritten Stadium erfolgt der „Hefentrieb“. Die Hefe tritt an die Oberfläche, bildet zunächst einen lockeren blasigen Schaum, die Blasen zeigen milchige Trübung und fettartigen Glanz. Die Hefe, falls sie nicht, wie es vielfach geschieht, des öfteren abgenommen wird, fällt schließlich zu einer kompakten, lederartigen, festen Schicht, die gleichsam wie eine Decke das Bier abschließt, zusammen: letztes Stadium. Das Bier klärt sich nun.

Bei der Faßgär ist der Gärverlauf ein etwas anderer. Im ersten Stadium der Gärung – dem Hopfentrieb – werden mit dem Bier die bitteren Hopfenharze und Eiweißstoffe aus dem Spundloch ausgestoßen. Das Bitterbier wird in untergestellten Wannen oder Rinnen gesammelt. Alsdann folgt der Hefentrieb, der Ausstoß der Hefe in Form eines weißgelben Schaumes. Durch Nachfüllen mit dem Bitterbier oder fertigem Bier ist das Faß stets spundvoll zu halten, damit der Ausstoß der Hefe möglichst vollständig vonstatten gehen kann. Das bisher mit dem Spund etwas nach vorn geneigte Faß wird nach Beendigung des Auftriebs geradegelegt. Der Hefenausstoß läßt mehr und mehr nach; das Bier beginnt sich zu klären. Schließlich bildet sich eine feste lederne Hefenhaube, das Zeichen, daß keine Hefe mehr nach oben treibt und daß die Hauptgärung beendet ist.

Das Ausfließen von Bier und Hefe über die Faßwandung führt zu mancherlei Unzuträglichkeiten (Infektion, Bierverlust, größeren Reinigungsarbeiten). Diese Übelstände können durch zweckmäßige Aufsätze auf das Spundloch beseitigt werden, z. B. durch gebogene kupferne Rohre, die Hefe und Bier direkt in eine Rinne ableiten (BURTON-System), oder durch weite, zylindrische, mit Deckel versehene Gäraufsätze, in denen sich Bier und Hefe sammeln (KASTNERsche Gäraufsätze).

Die Nachgärung wird bei den obergärigen Bieren in verschiedener Weise, je nach den örtlichen Gewohnheiten, Wünschen der Konsumenten oder Eigenarten des Bieres gehandhabt.

In manchen Gegenden wird das Bier vom Bottich auf Lagerfässer von 10–15 *hl* Inhalt geschlaucht, wird 10–14 Tage bei kühler Temperatur gelagert und nach 1–2tägiger Spundung abgezogen. Das blank gewordene Bier wird alsdann mit hefehaltiger Würze (Kräusenbier) zu 2–4% versetzt und auf Flaschen oder Gebinde abgefüllt, wo es nach einigen Tagen feurigen Glanz und kräftigen Trieb erhält.

Einige Spezialbiere am Rhein (Kölnische Weiße) werden wie untergärige Biere behandelt, im Keller bei 4–5° gelagert und gespänt und nach mehrwöchiger Lagerung durch ein Filter blank abgezogen. Dasselbe geschieht mit einigen nicht säuerlichen Weißbieren, die kalt gelagert, geklärt, filtriert und dann mit einem kleinen Zusatz von Kräusenbier auf Flaschen gefüllt werden. In anderen Gegenden wird das Bottichbier oder Faßbier nach der Hauptgärung sofort auf Fässer oder Flaschen gefüllt und einer Nachgärung unter Druck überlassen, wobei es schon in 1–2 Tagen konsumreif sein kann. Stark gehopfte Weizenmalzbiere, die an sich schwer klar werden, erhalten beim Abfüllen vom Bottich einen Zusatz von Klärmitteln und werden mit diesen zugleich auf Tonnen- oder Stückfässer abgezogen, in denen sie einige Tage, zum Teil unter Spund, liegenbleiben, ehe sie auf Flaschen oder Transportgebinde abgefüllt werden. Je nach der Höhe des Kräusenbierzusatzes, der beim Abfüllen zugegeben wird, sind sie nach 8–14 Tagen oder auch erst nach mehreren Wochen konsumfähig.

Bei der Faßgär werden die Fässer nach beendeter Hauptgärung zugeschlagen und zum Wirt transportiert, der es nach einigen Tagen ansticht.

Klärmittel werden nur in beschränktem Maße benutzt, u. zw. nur bei den Bieren, von denen eine besondere Glanzfeinheit verlangt wird. Weißbiere, Süßbiere, Einfachbiere werden nicht künstlich geklärt. Als Klärmittel kommt hauptsächlich Hausenblase in Anwendung, die zur Hälfte ihres Gewichtes mit Weinsteinsäure versetzt, in einigen Litern Wasser 1–2 Tage bis zur vollständigen Quellung geweicht, dann mit einem Besen geschlagen und durch ein Sieb abgeseiht wird. Auf die Tonne Bier wird ein Zusatz von 2–4 *g* Hausenblase gegeben.

Auch bei der Obergärung hat die Hefereinzucht und die Verwendung reingezüchteter Hefen Eingang gefunden, besonders bei den Bieren, die Haupt- und Nachgärung mit einer und derselben

Hefenrasse durchführen. Bei Bieren, deren Nachgärung durch besondere (wilde) Hefen, die hierdurch gewissermaßen auch zu Kulturhefen werden, durchgeführt wird, deren Gärungsprodukte mit zur Eigenart des Bieres beitragen, hat sich die Reinzucht gar nicht oder nur selten eingeführt, das gilt insbesondere für die englischen Biere. Zur Reinerhaltung der Hefe im laufenden Betrieb müssen auch die Gesetze der natürlichen Reinzucht befolgt werden, wie bei der Untergärung. Die obergärige Hefe schützt die warme Gärführung sehr weitgehend vor Infektion durch wilde Hefe, die eine ausgesprochene Kalthefe ist Allerdings sind die warmen Gärtemperaturen dem Aufkommen von Bakterieninfektionen sehr förderlich, und die obergärigen Biere kranken denn auch im allgemeinen viel mehr an Bakterientrübungen und ihren Folgen als an Hefetrübungen Auch die obergärigen Hefen unterliegen bei der Gärung in ähnlicher Weise der Sonderung nach bestimmten Eigenschaften wie die Hefen der Untergärung, allerdings nicht auf Grund der Schichtenbildung, sondern der zeitlichen Folge des Auftriebes, da auch hier die Rasseeigenschaften zu einer zeitlich verschiedenen Aussonderung, d h zu zeitlich verschiedenem Auftrieb führen, der mittelste Auftrieb bildet die sog. „Kernhefe", die reinste Hefe, die weiter benutzt wird. Die Faßgür schließt eine derartige Sonderung der Hefe weitgehend aus

Obergärige Biertypen. Es gibt eine ganze Reihe von obergärigen Bieren, die untereinander grundverschieden sind: das säuerliche Bier (Berliner Weißbier), das Süßbier oder Einfachbier (Malzbier, Caramelbier), das rauchig bittere Bier (Grätzer Bier), das lagerbierähnliche Bitterbier (Kölnisches Weißbier) und noch eine Reihe von Spezialbieren (Provinz-Weißbier, Erntebier, Lichtenhainer Bier, Leipziger Gose). Die Herstellung einiger der wichtigsten und bekanntesten dieser Biere kann nur kurz skizziert werden.

Berliner Weißbier Es wird aus einem Gemisch von Gersten- und Weizenmalz (1 · 2) hergestellt; Maischverfahren. Dekoktion oder Infusion Die Würze wird – und das ist eine Eigenart gerade dieses Bieres – nicht gekocht. Gehopft wird es nur mäßig ($^1/_2$–$^3/_4$ Pfund Hopfen auf den Zentner Malz). Der Hopfen wird, da keine Hopfenwürze gekocht wird, vorher mit Wasser in der Pfanne gekocht und dann zur Maische zugemaischt Die gekühlte Würze wird in großen Stellbottichen bei 16–19° mit Hefe angestellt und nach 8–12^h auf kleinere Bottiche verteilt Die Stellhefe ist nicht die übliche, sondern ein Gemisch von Hefe- und Milchsäurebakterien, die sich bei der Gärung gleichmäßig fortpflanzen und schließlich als Hefentrieb nach oben steigen. Das Weißbier ist infolge der lebhaften Gärtätigkeit der Milchsäurebakterien stark sauer; der Säuregrad richtet sich nach den Gärtemperaturen, je höher diese sind, umso saurer wird das Bier; desgleichen die Behandlung der Auftriebhefe Frühabnehmen derselben führt mehr zum Zurückdrängen der Milchsäurebakterien und zur Bildung geringerer Säuremenge

Nach Beendigung der Bottichgärung wird das Bottichbier auf einem Sammelbottich mit hefenhaltiger Würze im Verhältnis von 2–4 1 verschnitten und dann entweder in der Brauerei oder beim Wirt auf Flaschen abgezogen, auf denen es reift Nach 1–3 Wochen ist es konsumfähig. Das Weißbier ist stets hochvergoren Es fällt leicht gewissen Krankheiten anheim, die insbesondere durch Bakterien verursacht werden: Der Essigstich, verursacht durch die Entwicklung von Essigbakterien, das „Langwerden" (Schleimigwerden), hervorgerufen durch Schleimpediokokken. Die Schleimbildung verliert sich nach einiger Zeit, die Schleimbakterien gehen zu Boden, und der Schleim löst sich durch die Wirkung der Bakterienenzyme wieder auf Diese wieder normal gewordenen Biere sind oft besser und aromatischer als die gesund gebliebenen Das „Rotwerden" des Weißbieres tritt fast nur in der kalten Jahreszeit auf Die Ursachen sind noch nicht sicher festgestellt Die roten Biere sind arm an Milchsäurebakterien, dafür reich an Sarzinebakterien Offenbar spielen beim Rotwerden des Weißbieres auch oxydierende Enzyme mit herein Ungekochte Weizenmalzwürzen färben sich beim Stehen an der Luft rotbraun Bei einsetzender Gärung und Säurebildung hellen sie sich wieder auf Das deutet darauf hin, daß ungenügende Säurebildung während der Gärung die Hauptursache des Rotwerdens ist Diese ungenügende Säurebildung wird im Winter bei niedriger Gärtemperatur am häufigsten sein

Eine besondere Weißbierspezialität ist die „Märzweiße", sie wird besonders stark eingebraut und kommt unverdünnt auf die Flasche, auf der sie monate-, ja jahrelang oft in Sand oder Erde eingegraben lagert, sie ist ein infolge ihres weinsäuerlichen Geschmackes und ihres weinähnlichen Aromas sehr geschätztes Getränk

Das „Kölnische Weißbier" ist ein dem Lagerbier ähnliches, in Westdeutschland in großem Maße gebrautes und getrunkenes, goldfarbiges Bitterbier, das mit 10° angestellt, nach 6- bis 7tägiger Gärung mit schönem Bruch geschlaucht, in großen Lagerfässern bei 6° einer Nachgärung unterworfen, mit Spänen geklärt und filtriert zum Ausstoß kommt Es ist sehr stark gehopft Bis 3 Pfund Hopfen pro Zentner Malz werden mit Würze gekocht, und oft wird noch ein weiteres Pfund Hopfen in gebrühtem Zustande samt Brühwasser dem Bier aufs Lagerfaß zugegeben, wodurch es ein intensives Bitter annimmt und einen kräftigen Hopfengeruch erhält

Das „Grätzer Bier", früher auf die Stadt Grätz in Posen beschränkt, jetzt in manchen Brauereien Deutschlands als Spezialbier gebraute Bierart Es wird aus Weizenmalz hergestellt, das auf der Darre mit dem Rauch schwelenden Eichenholzes geräuchert wurde (Rauchmalz), es hat daher einen Rauchgeschmack. Die Würze wird etwa 7%ig nach dem Infusionsverfahren hergestellt, gekocht wird sie mit etwa 3 Pfund Hopfen auf den Zentner Malz Die Gärung, ausschließlich Bottichgärung, ist in 3 Tagen bei 15–19° beendet Das vergorene Bier wird mit Hausenblase geklärt, auf Tonnenstücke zum Blankwerden abgefüllt und nach 2–3 Tagen mit einem Zusatz von 2–5% Krausenbier auf Flaschen gebracht Nach einigen Wochen ist das Bier trinkreif, es ist hochglänzend und schneidig, von pikantem, prickelndem, intensiv durch Rauch und Hopfen gewürztem Geschmack und einem mit der Länge der Zeit zunehmenden aromatischen Geruch Es ist trotz schwacher Stammwürze und

geringer Vergärung (50% scheinbar) von ganz außerordentlicher Haltbarkeit. Grund dafür sind die hohe Hopfengabe und die kreosotähnlichen Stoffe des Rauchmalzes, beides starke Bakteriengifte.

Malzbier, Süßbier, Caramelbier u. s. w. Ihr gemeinsames Merkmal ist ein verhältnismäßig süßer, von Hopfenbitter freier Geschmack; sie sind in der Stärke wesentlich verschieden voneinander, sie werden zum Teil nur aus Malz, zum Teil auch unter Zusatz von Zucker hergestellt. Den Namen „Malzbiere“ dürfen sie im übrigen nur dann führen, wenn mindestens 15 *kg* Malz auf 1 *hl* Bier verwendet wurden. Das für diese Biere verwendete Malz ist hochabgedarrtes Münchener Malz mit einem erheblichen Zusatz (10%) von Caramel- und Farbmalz oder Farbebier bzw. Zuckercouleur. Als Maischverfahren dient am besten ein wenig Zucker lieferndes (Springmaischprinzip), die Hopfengabe ist gering ($^1/_2-^3/_4$ Pfund pro Zentner Malz), als Hefe werden zweckmäßig niedrig vergärende Bruchhefen verwendet, die Gärung darf nicht zu warm geführt werden, alles im Interesse einer niedrigen Vergärung. Die Lagerung ist kurz. Faßbiere werden kalt gelagert, gespundet und filtriert, beim Abziehen erhalten sie vielfach einen Zuckerzusatz von 2–4 *kg* pro 1 *hl*. Auf Flaschen wird das Bier meist mit Hefe gefüllt, also unfiltriert, damit es noch nachgären und „Trieb“ erhalten kann. Ist dieser vorhanden, so werden die Flaschen bei 55–60° pasteurisiert.

Die „Einfachbiere“ werden 4–7% stark eingebraut, entweder aus Malz allein oder unter Mitverwendung von Zucker, letzteres besonders bei Mitverwendung der „Nachgüsse“ aus stärkeren Lagerbieren. Sie werden warm vergoren (Bottichgür oder Faßgür), entweder sofort auf Transportgebinde zum Ausschank abgefüllt oder erst auf dem Lagerfaß im kalten Keller bis zu 2–3 Wochen gelagert, dann mit „Kräusenbier“ versetzt an die Kundschaft abgegeben, die sie teils vom Faß verzapft, teils auf Flaschen füllt und nachreifen läßt. Hierher gehört auch das als Jung- oder Frischbier literweise von den Brauereien verkaufte Einfachbier, das weiter nichts ist als relativ dünne Würze, die kurz vor dem Verkauf mit etwas Hefe versetzt wurde, die nach dem Abziehen des Bieres auf Flaschen durch den Konsumenten die Nachgärung und Flaschenreife bewirkt.

Provinz-Weißbier, Münchener Weißbier wird im Gegensatz zum Berliner Weißbier ohne Mitverwendung von Milchsäurebakterien nur mit Hefe vergoren, bei 5–7° gelagert, mit Spänen geklärt, blank filtriert und mit etwas „Kräusenbier“ auf Flaschen gezogen. Es muß feurigen Glanz haben und im Glase moussieren. Die Verwendung von etwas Weizenmalz und schwach geräuchertem Gerstenmalz macht dieses Bier äußerst wohlschmeckend und pikant.

Lichtenhainer Bier ist ein schwach säuerliches, rauchig schmeckendes, helles, dem Berliner Weißbier ähnliches Getränk von geringem Kohlensäuregehalt. Es wird aus geräuchertem Gerstenmalz hergestellt und erhält den säuerlichen Geschmack nicht schon bei der Hauptgärung, wie das Berliner Weißbier, sondern erst durch die sich nachträglich entwickelnde Infektion mit Milchsäurestäbchen, die in der sehr schwach gehopften und nur kurz gekochten Würze bzw. dem Bier fortpflanzungsfähig sind. Das Bier ist meistens trüb, wird jung getrunken, ehe es schon richtigen Säurecharakter bekommen hat, und hauptsächlich vom Faß geschenkt.

„Gosebier“ ist ein obergäriges, säuerlich-salzig schmeckendes Bier, das nur noch in Leipzig, Halle und Umgebung hergestellt wird. Verwendet wird zu seiner Herstellung nur Luftmalz, also nur an der Luft getrocknetes, nicht gedarrtes Malz aus Gerste, Weizen und Hafer. Es erhält einen Zusatz von Kochsalz und von als Geheimnis gewahrten Gewürzkräutern. Die Würze wird nicht gekocht, Hopfen wird nur in geringer Menge verwendet. Auf dem Bottich und der Flasche vollzieht sich eine Milchsäuregärung. Es kommt entweder in offenen Flaschen (sog. Bocksbeutelflaschen) oder in gewöhnlichen Patentflaschen zum Verkauf. In der offenen Flasche bildet sich ein natürlicher Verschluß durch die emporsteigende und im Flaschenhals sich verdichtende Hefe. Neuerdings arbeitet man bei der Goseherstellung auch mit Darrmalz und nicht mit spontaner, sondern künstlicher, geregelter Milchsäuregärung.

„Broyhan“ ist ein obergäriges, dunkles, schwach vergorenes, schwach gehopftes, aus Gerstenmalz und Weizenmalz hergestelltes Bier, das hauptsächlich in der Provinz Hannover gebraut wird.

„Danziger Jopenbier“, ein „Bier“ von sirupartiger Beschaffenheit, stark dunkler Farbe und süßem Geschmack. Es wird aus 50–55%igen Würzen mit wenig Hopfen hergestellt. Es wird nicht mit Hefe angestellt, sondern unterliegt einer langsam verlaufenden Selbstgärung, bei der nur sehr wenig Alkohol erzeugt wird. Vor dem Versand wird es durch Beutel filtriert, es ist von jahrelanger Haltbarkeit und fast vollkommen organismenfrei, es wird nicht unvermischt, sondern nur mit Bier oder Wasser vermischt genossen.

Englische Biere. 1. Ale. Wie alle englischen Biere auf Infusion mit sehr hoher Einmaischtemperatur gemaischt. Von lichter Farbe, aus hellem Malz, teils unter Mitverwendung von Zucker, Mais und Reis gebraut. Die Würze wird mit Hopfen (reichliche Hopfengabe) gekocht. Die Gärung wird teils in Bottichen, teils in Fässern warm durchgeführt, es vergärt sehr hoch. Nach der Hauptgärung wird es mit Hausenblase geklärt, mit dieser und einem Zuckerzusatz auf Transportgebinde gebracht und nach einigen Tagen konsumiert. Wird es eingelagert, so erhält es für die Nachgärung einen kleinen Zuckerzusatz („Priming“). Bei der Nachgärung sind wilde Hefen beteiligt, deswegen hat sich die Hefereinzucht in England nicht einführen können. Dem Bier wird aufs Transportfaß meistens noch vorher Hopfen zugegeben, der dem Bier einen besonderen Hopfengeschmack gibt und mit Hilfe seiner Diastase die Dextrine abbaut und vergärungsfähig macht.

Man unterscheidet 2 Sorten Ale. *a)* Pale Ale, sehr licht, sehr stark gehopft (bis zu 5 Pfund auf den Zentner Malz); *b)* Mild Ale, etwas dunkler, weniger gehopft, milder schmeckend. Besonders berühmt und anerkannt sind die Alebiere aus Burton on Trent, die aus einem sehr harten, gipsreichen Wasser hergestellt sind. Das Ale wird mit Stammwürzen von 14–25% eingebraut.

2. Porter, ein tiefschwarzes, alkohol- und extraktreiches Bier. Als Porter kommen namentlich die mit 12–16% Stammwürze eingebrauten dunklen Biere in den Verkehr, während die stärkeren Sorten (bis 25%) mit dem Namen „Stout“ bezeichnet werden. Die nach Deutschland eingeführten Porterbiere (Stout) sind Biere von 20–21% Stammwürze. Sie werden meist unter Mitverwendung

von Reis, Mais und Zucker hergestellt Die Garung wird warm gefuhrt, bis zu 25° Die Hopfengabe betragt 2–3 Pfund auf den Zentner Schuttung. Auch wird oft noch Hopfen trocken auf das Faß „nachgestopft“ Die Schankbiere haben eine kurze, die Exportbiere eine lange Lagerzeit. Sie besitzen einen weichen, vollmundigen, sußen und pappigen Geschmack, der durch den hohen Gehalt des Brauwassers an Kochsalz und Glaubersalz bedingt ist Zur Hervorbringung der tiefdunklen Farbe wird Caramelmalz, Farbmalz und Zuckercouleur verwendet Die Nachgarung wird durch Nachgarungshefen bewirkt, von denen HYELTE CLAUSSEN eine, die Torula Bretanomyces, isoliert und naher studiert hat, sie spielt fur die Erzeugung des charakteristischen Geschmacks des Porters eine maßgebende Rolle. Hefereinzucht hat sich auch bei der Herstellung des Porterbieres nicht eingeburgert

Belgische Biere (Lambic-, Mars-, Faro-, Petermann- und Lowenbier) Die Eigenart dieser Spezialbiere außert sich im Geschmack, Aussehen und anderen charakteristischen Eigenschaften, deren Entstehung auf die Verwendung von besonderen Rohstoffen, auf die Eigenart der Sud- und Garfuhrung bzw. Lagerung zuruckzufuhren ist Lambic, Mars und Faro sind dunkel, sehr sauerlich, stark bitter und hart, von feinem weinigen Geruch Petermann- und Lowenbier sind hell, schwach sauerlich, dem Berliner Weißbier ahnlich Zur Herstellung werden Gerstenmalz, meist als Luftmalz mit den Keimen zusammen, 40–45% ungemalzter Weizen, zum Teil auch etwas Hafer und Buchweizen verwendet. Die Sudfuhrung ist ein gemischtes Infusions-Dekoktions-Verfahren Die Wurze wird bei Lambic und Mars 8–12h mit 1 Pfund Hopfen auf 1 *hl* gekocht, wahrend bei Lowen- und Petermann-Bier nur ein Teil der Wurze gekocht wird, der andere dagegen direkt aufs Kuhlschiff gebracht wird. Die Garung ist bei Lambic, Mars und Faro eine Selbstgarung, d. h sie vollzieht sich unter der Wirkung der Hefenorganismen und Bakterien, die sich in den Gargefaßen angesiedelt haben. Nur selten findet ein Zusatz von Stellhefe statt Die Garung setzt erst langsam ein und dauert ungewohnlich lange, das Bier kommt erst nach 1½–2jahrigem Lagern auf offenen Transportgebinden zum Verkauf Lambic wird mit 12–16% Stammwurze eingebraut, Mars erheblich schwacher, oft aus den Nachgussen des Lambic, Faro ist ein Verschnitt dieser beiden Biere. Die Biere sind infolge ihres hohen Sauregehaltes sehr haltbar. Petermann- und Lowenbier sind dem deutschen Weißbier ahnlich, verhaltnismaßig alkoholarm, sie sind keine Selbstgarungsbiere, sondern werden mit Hefe warm angestellt, sind in wenigen Tagen vergoren und konsumreif

IV. Das Bier nach der Hauptgärung.

Nach der Hauptgärung ist das Bier noch nicht konsumfähig. Die Gärung ist noch nicht zu Ende; sie setzt sich als sog. Nachgarung fort, u. zw. auf den Lagerfassern im Lagerkeller. Hier soll das Bier sich klären und reifen

Die Lagerkeller mussen trocken, kalt und rein in der Luft sein Je naher die Temperatur entweder mit naturlichem Eis oder kunstlicher Kalte dem Gefrierpunkt ist, umso besser ist es Kalt gelagertes Bier bindet mehr Kohlensaure und schmeckt frischer als warm gelagertes Es scheidet auch umsomehr Eiweiß- (Glutin-) Teilchen, die bekanntlich die Trager von Geschmacks- und Geruchsstoffen sind, aus und schmeckt umso feiner, edler, rezenter, je langer und je kalter es gelagert hat.

Fur die Große des Lagerkellers ist bestimmend die Produktion, die Lange der Lagerzeit und die Art der Gefaße, die zur Aufnahme des Bieres dienen Bis vor kurzer Zeit kamen ausschließlich holzerne Lagerfasser in Betracht, deren Inhalt zwischen etwa 12 und 150 *hl* schwankt Diese ergeben eine verhaltnismaßig geringe Ausnutzung der Keller, sowohl wegen der eigentumlichen Faßform als auch wegen ihres beschrankten Inhalts Neuerdings ersetzt man die holzernen Lagerfasser bei Kellerneubauten oder Reorganisation der Keller durch metallene Gefaße, auch Zementbetongefaße, von erheblich großerem Inhalt und Formen, die eine weitgehende Raumausnutzung gestatten (Lagertanks)

Die Lagerfasser werden aus Eichenholz hergestellt und innen entweder gepicht, paraffiniert oder lackiert Durch das Pichen, das bei erhohter Temperatur vorgenommen wird, leiden die Fasser oft Not An den Stellen, an denen der gluhende Pechaufbrennkolben gefuhrt wird, zeigen sie oft verkohlte Stellen, an denen das Pech nicht haftet, das gewaltsam aus seiner naturlichen Wuchsform in die Faßform gepreßte Holz splittert; es entstehen Spalten und Fugen, in denen sich Hefe und Eiweiß ablagern, in Faulnis ubergehen und das Bier, das monatelang mit diesen Herden in Beruhrung bleibt, im Geschmack verderben kann (Kellergeschmack, „Hausgeschmack“, „Moicheln“) Auch wirft das Pech, wenn das Faß beim Pichen nicht ganz trocken war, manchmal Blasen, hinter denen sich ebenfalls Faulnisherde bilden konnen, die das Bier verderben. Die Uberwachung der Lagerfasser muß daher sorgsam geubt werden Alle diese Nachteile haben die glasemaillierten Lagertanks nicht

Heutzutage benutzt man als Brauerpech fast ausschließlich das sog Harzolpech, es ist eine Mischung von moglichst geruchlosem Kolophonium mit Harzolen Das Pech darf an das Bier keinen Geschmack abgeben (Pechgeschmack), muß an den Wandungen festhaften, ohne bei Erschutterungen abzuspringen. Die Fasser werden entweder von Hand oder mit Pichmaschinen gepicht Vor dem Befullen mit Bier werden sie grundlich geburstet und gewaschen, ofter auch noch mit einem Desinfektionsmittel behandelt, z B eingeschwefelt

Das Verhalten des Bieres auf dem Lagerfaß ist nun von einschneidender Bedeutung für seine Qualitat beim Ausstoß Die Nachgarung soll alsbald einsetzen und in mäßiger Starke während der Lagerung stetig fortschreiten Tritt die Nachgärung zu spat und zu träge ein, so besitzt das Bier nicht mehr die genugende Menge vergarbaren Extrakt, es ist auf dem Bottich zu hoch vergoren, oder es ist nicht die genügende Menge guter Hefe als Nachgärungshefe in das Lagerfaß gelangt, das

Bier wurde zu „lauter“ geschlaucht. Die wenige Hefe setzt sich bald ab, weil es infolge mangelnder Nachgärung auch an bewegender Kohlensäure fehlt; es tritt rasch Klärung ein, und das Bier, weil kohlensäurearm, bleibt schal. In solchen Fällen muß künstlich nachgeholfen werden; im ersteren Fall durch Zugabe von unvergorenem „Kräusenbier“, im zweiten von Hefe aufs Lagerfaß.

Es kann auch sein, daß das Bier auf dem Lagerfaß noch genügend Zucker und außerdem auch genügend Hefe enthält und trotzdem nicht nachgaren will, in diesem Falle liegen Einflüsse vor, die die Hefe an ihrer Gärtätigkeit behindern Meistens war in diesen Fällen bereits die Hauptgarung erschwert, indem die Hefe infolge zu hohen Gehaltes der Würze an schleimigen Substanzen oder infolge anderer Ursachen, die zu einer Verschleimung und Verquellung der Hefemembran führten, frühzeitig trotz sonst gesunder Beschaffenheit ihr Diffusionsvermögen verlor und außer Tätigkeit gesetzt wurde Hier bessert Umpumpen und Schlauchen auf reichlich Spane manchmal den Übelstand etwas, manchmal aber bleibt auch hier nichts weiter übrig als ein Zusatz von frischer Hefe zu dem zweckmäßig moglichst lauteren Bier.

Ist auf der einen Seite eine träge Nachgärung vom Übel, so wünscht man andererseits auch keine zu stürmische. Diese kann eintreten, wenn das Bier auf dem Bottich nicht weit vergoren und mit viel Hefe geschlaucht wird, und dies umsomehr, je wärmer das Bier und je wärmer die Lagerkeller sind. In solchen Fällen verläuft die Nachgärung zu schnell, der vergärbare Extrakt wird schnell verbraucht, die Hefe verliert allzu rasch ihre Arbeit und geht untatig zu Boden, damit den anderen oft vorhandenen schädlichen Organismen das Feld räumend, was umso bedenklicher ist, als solche Biere infolge der geringeren Kohlensäurebindung im Bier, die unter solchen Verhältnissen im Gegensatz zur langsamen und kalten Nachgärung stattfindet, die Krankheitsorganismen schnell und leicht aufkommen lassen und verderben. Gärt das Bier bei lauterem Schlauchen stetig nach, so ist das ein gutes Zeichen, muß man dagegen mit Rücksicht auf die Nachgärung grüner schlauchen, dann ist das ein ungünstiges Zeichen. „Überlöste“ Malze geben oft mangelhafte Nachgarung, weil sie meist in der Hauptgarung zu hoch vergären und die Hefe sehr reichlich durchfallen lassen, also beim Schlauchen sehr lauter sind. Aber auch „unterlöste“ Malze geben oft Biere mit schlechter Nachgarung, besonders wenn sie obendrein noch fehlerhaft, z. B. zu schnell, vermaischt wurden. Würzen, die infolge von Fehlern beim Maischen unverzuckerte Stärke oder jodunnormale Dextrine enthalten, geben oft schlechte Hauptgarung und noch schlechtere Nachgarung; in diesem Falle hilft ein Zusatz von Malzauszug der Garung weiter.

Fruher machte man beim Schlauchen die Lagerfasser voll bis zum Spundloch (spundvoll) Die Nachgarung macht sich in diesem Falle durch das Austreten eines anfanglich weißen, spater gelben und schmutzigbraunen Schaumes bemerkbar. Das Bier „sticht“, „stoßt“, „kappelt“ Das Kappeln hatte erstlich Bierverluste zur Folge, zweitens verunreinigte der an den Fassern herabfließende Schaum die Faßwandungen, die leicht schimmeln Jetzt macht man die Fasser vielfach nicht spundvoll und laßt nicht „stoßen“ Dadurch begibt man sich der Moglichkeit, die Nachgarung an ihren außeren Erscheinungen zu beobachten, außerdem konnen die Verunreinigungen nicht „auskappeln“ und bleiben im Bier Das ist unter Umstanden ein Fehler

Die „Reifung“ des Bieres auf dem Lagerfaß besteht weniger in dem Ausstoß fluchtiger Geruchstoffe (Jungbukettstoffe), sondern in der Ausscheidung amorpher Eiweißpartikel, die mit Harz und Gerbstoffeiweiß, beides unfeinen, die Zunge nachhaltig belastigenden Geschmacksstoffen, uberzogen sind Der Grad der Ausscheidung dieser Stoffe auf dem Lagerfasse hangt von verschiedenen Faktoren ab der Temperatur, der Lagerdauer, dem Grad der Nachgarung – je niedriger die Lagertemperatur, je langer die Lagerdauer, je kraftiger und anhaltender die Nachgarung, umso reichlicher sind die Ausscheidungen Fruher gab man allgemein in die Lagerfasser Klarspane, spater verließen viele Brauereien diese Arbeitsweise, neuerdings kommt sie aber wieder mehr in Aufnahme Das Arbeiten mit Spanen hat seine Nachteile es macht Arbeit, sowohl das Geben als auch das Reinigen der Spane, und bietet eine nicht zu unterschatzende Infektionsgefahr Es hat aber auch seine großen Vorteile die Spane regen die Hefe zur kraftigen Nachgarung an und wirken klarend – beides Wirkungen, die, sich erganzend, auf eine moglichst reichliche Ausscheidung der eben erwahnten, unendlich fein verteilten Korperchen hinauslaufen, die Spane wirken reifend und geschmacksverfeinernd Die Meinung, daß die Spane nur grob klarend wirkten und deshalb durch das Bierfilter, das heute allgemein in Gebrauch ist und das Bier beim Abziehen blank filtriert, uberflussig gemacht seien, ist nicht allgemein richtig,

unrichtig vielmehr bei allen Bieren, die infolge verschiedener Einflusse, von denen die Beschaffenheit des Brauwassers nicht der letzte ist, reich sind an sich schwer ausscheidbaren, unendlich kleinen Eiweißteilchen. Die Spane arbeiten durch ihre klarende Wirkung dem Bierfilter vor, sie entlasten es; das ist ein großer Vorteil Die Biere laufen mit geringerem Druck durchs Filter und behalten Wertstoffe, Kolloide, die andernfalls das verschmierte Filter zuruckhält und die dem Bier dann fehlen (Vollmundigkeits- und Schaumhaltigkeitsstoffe)

Die Zuckerzersetzung wahrend der Nachgarung verlauft nur langsam; inwieweit durch die Nachgarung der noch im Bier vorhandene Zucker auf dem Wege der Garung entfernt werden muß, hangt neben anderem auch von dem Charakter des Bieres ab Münchener Bier ist ein ausgesprochenes Maltosebier, d h es enthalt und muß noch enthalten betrachtliche Mengen Zucker; deswegen darf es auf dem Bottich nur relativ wenig vergaren und muß auch die Nachgarung nur sehr maßig sein Das erreicht man durch eine kalte und kurze Nachgarung, wobei man am besten das Bier beim Schlauchen durch einen Zwischenkuhler auf Lagerkellertemperatur herabkuhlt und den Lagerkeller moglichst kalt halt Die hellen Biere mussen ihres Charakters und ihrer Haltbarkeit wegen moglichst weit vergoren werden, d h durfen nur sehr wenig unvergorenen Zucker enthalten Das erreicht man durch hohere Vergarung auf dem Bottich und langere Nachgarung, wobei man das Bier beim Schlauchen, d h beim Verbringen ins Lagerfaß, nicht durch einen Zwischenkühler auf Lagerkellertemperatur abkuhlt, sondern es sich im Lagerfaß von selbst langsam auf diese Temperatur herunterkuhlen laßt. Auf alle Falle aber muß fur die Nachgärung des Bieres noch so viel Zucker ubrig bleiben, daß sich noch genugende Mengen Kohlensaure entwickeln konnen, mit denen sich das Bier sättigt

Beim Verbringen des Bieres vom Bottich auf das Lagerfaß hat es etwa 0,2 % Kohlensaure; beim Ausstoß muß es einen Kohlensauregehalt von 0,35—0,4 % haben Je hoher bis zu dieser Grenze der Kohlensauregehalt des Bieres ist, umso wohlschmeckender, haltbarer und schaumhaltiger ist es. Das Ausstoßbier unterscheidet sich also vom Bottichbier um etwa 0,2 % im Kohlensauregehalt; zur Erzeugung von 0,2 % Kohlensaure müssen 0,4 % Extrakt vergoren werden; da aber ein großer Teil der bei der Nachgarung gebildeten Kohlensaure entweicht, muß das Bier mit einer großeren Menge vergarbaren Extraktes aufs Lagerfaß verbracht werden, gewohnlich schlaucht man die hellen Biere mit einem noch vergarbaren Extrakt von 1 % am Saccharometer und vergart sie dann bis oder bis annahernd zur Endvergarung

Die Kohlensaure wird im Bier durch Absorption gelost, es ist nicht ausgeschlossen, daß auch ein gewisser Anteil der Kohlensaure von Bierbestandteilen chemisch gebunden wird Die Fahigkeit des Bieres, Kohlensaure zu absorbieren, wird durch dessen Gehalt an Kolloiden (Dextrine, Eiweißstoffe, Hopfenharze, Pektinstoffe) wesentlich erhoht Die Loslichkeit der Kohlensaure in ein und demselben Bier steigt mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Druck Man hat also, um moglichst viel Kohlensaure im Bier zu sammeln, fur kalte Lagerkeller und fur Uberdruck im Bier zu sorgen. Den Uberdruck erzeugt man, indem man das Lagerfaß verschließt („S p u n d e n" des Bieres) Bei einem 10 %igen Bier innerhalb der Temperaturgrenzen von 0—5° fallt oder steigt mit jedem Grad der Kohlensauregehalt des Bieres um 0,01 *Gew -%*

Das Spunden des Bieres kann in zweierlei Weise geubt werden entweder verschließt man die Spundoffnung des Lagerfasses mit einem holzernen Spund oder einer eisernen Spundverschraubung, oder es wird ein Apparat (Spundapparat) auf die Spundoffnung gesetzt, der die Kohlensaure erst bei einem gewissen Druck aus dem Faß entweichen laßt Beim Spunden auf die erste Weise kennt man den Druck nicht und ist darauf angewiesen, die richtige Zeit und den richtigen Grad der Spundung empirisch festzustellen Das Bier ist umso langer zu spunden, je weniger kraftig die Nachgarung war, je starker das Bier vergoren ist, je weniger kohlensaurereich es ist, je weniger kalt es lagert und je schwacher es eingebraut war; andererseits sind Biere mit noch viel vergarbarem Extrakt und viel garkraftiger Hefe spater zu spunden. Das Spunden ist eine sehr wichtige Arbeit, man hat nicht nur dafur zu sorgen, daß das Bier genugend Kohlensaure bekommt, sondern auch dafur, daß es nicht zu viel Kohlensaure bindet, sich nicht „uberspundet". Uberspundete Biere lassen sich schlecht abziehen, die Kohlensaure entweicht dabei sturmisch und in großeren Mengen, noch unangenehmer macht sich dieser Fehler beim Ausschank bemerkbar, indem auch hier die meiste Kohlensaure unter starker Schaumbildung entweicht, das Bier sich infolge des reichlichen Schaumes schlecht ins Glas einfullt und schal schmeckt Auch kann ein ubermaßiges Spunden zum Zerspringen der Lagerfasser fuhren

Alle diese Ubelstande vermeidet man durch Spunden des Lagerfasses mit einem Spundapparat, der auf einen bestimmten Druck eingestellt wird, der empirisch festgestellt wird und uber den hinaus die uberschussige Kohlensaure regelmaßig und andauernd abblast Man setze diese Spundapparate moglichst fruhzeitig auf, was nie Schaden bringen kann, setzt man sie dagegen zu spat auf, so kann es vorkommen, daß die gewunschte Spannung nicht mehr eintritt Gewohnlich geht man mit dem Spundungsdruck nicht uber 0,3 *Atm.* Uberdruck Meistens hat das Bier, nachdem es 8 Tage den eingestellten Maximalspundungsdruck erreicht hat, so viel Kohlensaure, wie unter diesen Umstanden aufgenommen werden kann

Wahrend des Liegens ist das Bier fleißig zu prufen auf fortschreitende Klarung, Farbe, Geschmack, Schaumbildung, Schaumhaltung und Vergarungsgrad.

Das A l t e r d e s B i e r e s, d h die Lange der Zeit, die es auf dem Lagerfaß liegen soll, ist nicht einheitlich Von dem Alter des Bieres ist die Qualitat desselben mit abhangig Durch das Lagern in kalten Kellern gewinnt es an Wohlgeschmack und Haltbarkeit, es soll daher entsprechend lange gelagert werden Im allgemeinen kann als Regel gelten, daß ein Bier umso langer lagern soll, je starker es eingebraut ist, je weniger hoch es vergoren war und je kalter der Keller ist Dunkle Biere sollen nicht alt werden, helle Biere, insbesondere stark gehopfte Biere, durfen und sollen langere Zeit lagern Jedes Bier erlangt das Maximum seiner Gute in einer bestimmten Zeit, die nicht unter-, aber auch nicht uberschritten werden soll Ein junges Bier wird im Geschmack noch nicht ganz reif und nicht so widerstandsfahig gegen Hefeentwicklung auf dem Transportfaß und auf der Flasche

sein, Fehler, die sich mit zunehmendem Alter immer mehr verlieren, ein zu altes („überständiges") Bier dagegen wird immer schlechter; es ist schal, schlecht schaumhaltig, kohlensäurearm und wenig widerstandsfähig gegen fremde Organismen. Man kann es verbessern, indem man ihm einige Zeit vor dem Ausstoß nochmals junges Bottichbier (Krausenbier) zusetzt und dadurch nochmals eine Gärung und Kohlensäurebildung einleitet.

Folgende Lagerzeiten und Vergärungsgrade beim Ausstoß können als Durchschnitt gelten:

		Lagerzeit Wochen	Vergärungsgrad % scheinbar
12–14%ige	Münchener Biere	6–12	55–60
12–14 „	Wiener Lager- und Märzenbiere	12–16	70–72
10 „	böhmische Abzugbiere	6–8	65–68
12 „	„ Lagerbiere	12–16	70–74
10–12 „	norddeutsche Lagerbiere	8–10	73–75
13–14 „	Dortmunder Biere	13–17	76–78

Abziehen des Bieres. Nachdem das Bier genügend lange Zeit gelagert hat, wird es entweder auf Transportfässer oder auf Flaschen abgefüllt und in den Konsum gebracht. Es ist am empfehlenswertesten und auch gebräuchlichsten, das Bier direkt vom Lagerfaß abzufüllen. Früher ließ man das Bier durch Schläuche in die offenen Fässer laufen. Lagen die Keller tiefer als die Abfüllstätte, so setzte man mittels einer Pumpe so viel Druck auf die Fässer, daß das fehlende Gefälle ersetzt wurde. Diese Art des Abfüllens hatte aber eine Reihe von Fehlern; sie ist deshalb heute in halbwegs modernen Betrieben verlassen. Man befördert heutzutage das Bier durch geschlossene Gefäße und Leitungen unter annähernd gleichem Druck bis in das Faß bzw. die Flasche. Eine derartige Abfüllanlage zum Füllen von Fässern besteht aus einem Druckregler, einem Filter und dem eigentlichen Abfüllapparat nebst den erforderlichen Verbindungsleitungen. Der Druckregler ist eine Pumpe zum Heben des Bieres in den Abfüllraum. Damit das Entweichen der Kohlensäure verhindert wird, führt man das Bier dem Druckregler unter geringem Überdruck zu, indem man die Lagerfässer unter Luftdruck setzt. Der Druckregler schafft es dann auf eine beliebige Höhe und drückt es durch das Bierfilter und den eigentlichen Füllapparat sofort in die Transportfässer. Der Druckregler muß stets frei arbeiten und ein durchaus gleichmäßiges Strömen der Flüssigkeit in den Leitungsröhren erzielen. Das Bierfilter wird im Abfüllraum aufgestellt. Es ist mit feingeschlämmter Cellulose (Filtermasse) gefüllt und dient dazu, alle trübenden Bestandteile zurückzuhalten und dem Biere den vom Publikum heutzutage gewünschten Glanz zu verleihen. Über dieses hinaus verbessert es das Bier keinesfalls, verschlechtert es aber nicht selten im Geschmack und in der Schaumhaltigkeit. Bei isobarometrischen Anlagen steht das Bier im Filter stets unter Druck. Bei isobarometrischem Faßfüllen fließt das Bier unter Druck in die Fässer ein, damit die Kohlensäure im Bier gebunden bleibt. Das Transportfaß wird zunächst unter Druck gesetzt, darauf strömt das Bier aus einem unter Druck stehenden Sammelbehälter vom Filter in das Faß, u. zw. durch ein Rohr, das bis auf den Boden des Fasses reicht, damit das Bier möglichst ruhig von unten bis zum Spundloch aufsteigen kann.

Abb. 129 stellt eine vollständige Abfüllanlage dar. Das Bier gelangt aus den Lagerfässern *A* nach Passieren eines Verschneidbockes *B*, der das gleichzeitige Abfüllen aus mehreren Lagerfässern gestattet, zum Druckregler *D*. Das an dem Druckregler eingeschaltete Gefäß *C* dient zum Druckausgleich zwischen Lagerfässern und Druckregler. Die Lagerfässer werden von einer Luftdruckanlage aus, bestehend aus der Luftpumpe *H*, dem Luftfilter *J* und dem Sammelgefäß *K*, welches mit einem Sicherheitsventil zur Vermeidung einer zu hohen Spannung versehen ist, durch das Spundloch unter Druck gesetzt, so daß eine Saugwirkung auf das Bier vom Druckregler nicht ausgeübt wird. Dieser drückt es in das oberhalb des Kellers aufgestellte Filter *E* und von hier in den Faßfüller *F*, an dem gleichzeitig vier Fässer *S* verschiedener Größe durch Füllrohre gefüllt werden können. Die Füllrohre dieses Apparates werden durch vier Zylinder *R* mittels einer Wasserdruckanlage, bestehend aus der Wasserpumpe *L*, dem Druckgefäß *M* und dem Rücklaufgefäß *N*, je nach Bedarf auf- und niederbewegt. Neben dem Bierfilter *E* befindet sich eine Filtermassewaschmaschine *O*, ferner eine Filtermassepresse *P* zur Herstellung frischer Filterelemente.

Soll das Bier nicht auf Fässer, sondern auf Flaschen abgefüllt werden, so bedient man sich der Flaschenfüllapparate, die heutzutage ebenfalls meistens Gegendruckfüller sind. Eine derartige rotierende Gegendruck-Flaschenfüllmaschine zeigt Abb. 130. Sie besteht im wesentlichen aus dem festen

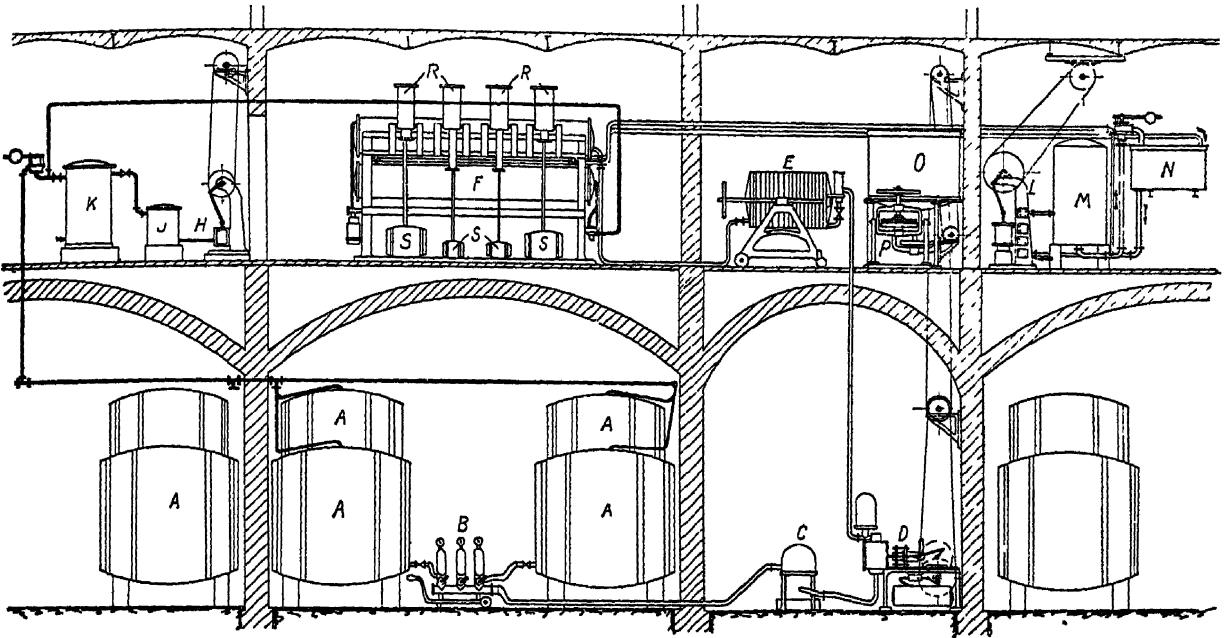



Abb. 129. Fullanlage fur Faßbier.

Gestell *A*, in dem sich eine Saule *B* mit dem Bierbehalter *C* und den daran sitzenden Füllrohren *D*, durch ein Schneckenrad angetrieben, langsam dreht. Das Bier tritt vom Filter an der Schlauchverschraubung *E* von unten durch die Saule *B* in den Bierbehalter *C* unter Gegendruck ein und gelangt durch die Fuller *D* in die Flaschen. Diese werden auf die Halter *F* gesetzt, die sich auf die Schubstangen stutzen Diese gleiten bei der Drehung des ganzen Systems mit Rollen auf den Gleitschienen *H* und werden dadurch gehoben und gesenkt, sie übertragen diese Bewegung auf die Flaschen, so daß diese selbsttatig gegen die Fuller gedruckt und wieder von ihnen entfernt werden Die Gleitschienen *H* werden durch Stutzfedern *J* so gehalten, daß sie sich um ein gewisses Maß senken konnen, wenn Flaschen verschiedener Große gefullt werden sollen. Diese erfordern dann eine gewisse Nachgiebigkeit der Anpreßvorrichtung Sobald die Schubstange *G* gehoben und damit die Flasche gegen den Fuller gepreßt ist, wird sie durch die Sperrklinke *K* so lange festgehalten, bis die Fullung beendet ist und die Flasche sich vom Fuller abheben soll. Beim Fullen wird zunachst durch ein Luftrohr *M*, das uber den Bierspiegel hinausragt, die Flasche unter den gleichen Druck gesetzt, der im Bierbehalter *C* herrscht. Dieser Flussigkeitsstand wird durch den Schwimmer *L*, der das Entluftungsventil *N* betatigt, geregelt Darauf fließt das Bier in die Flasche, und die Luft entweicht in den Bierbehalter Ist die Flasche gefullt, so lost sie sich vom Fuller und kann abgehoben werden, der Fuller schließt sich nachher selbsttatig

Flaschen und Transportgebinde müssen ausreichend gekühlt sein, ehe sie gefüllt werden; andernfalls tritt durch Berührung mit den warmeren Wandungen von Flasche und Gefaß eine Temperaturerhohung beim einfließenden Bier und Entweichen von Kohlensäure ein Daß das abzufüllende Bier nicht überspundet sein darf, weil dadurch ubermäßiges Schäumen und Bier- und Kohlensaureverlust verursacht wird, ist bereits betont worden. Flaschen und Gebinde müssen ferner vollstandig gefullt werden, da sonst ebenfalls ein Kohlensäureverlust mit seinen nachteiligen Folgen eintreten würde. Vor der Benutzung müssen Transportgefäße und Flaschen grundlich gereinigt werden, wozu umfangreiche und kostspielige Einrichtungen vorhanden sind.

Abb 130 Flaschenfullapparat

Das „Pasteurisieren" des Bieres. Das Bier hat nur eine beschrankte Haltbarkeit; jedes Bier enthält noch Hefe und oft auch noch von außen hinzugetretene

wilde Organismen (wilde Hefe und Bakterien). Für gewöhnliche Verhältnisse genügt die Kälte, um das Bier auf längere Zeit vor dem Verderben durch Entwicklung dieser Organismen zu bewahren. Steht diese aber nicht dauernd zur Verfugung oder hat das Bier einen sehr weiten Transport auszuhalten und muß es noch längere Zeit unter ungünstigen Verhältnissen stehen, ehe es getrunken wird (Flaschenbier, besonders Tropenexportbier), so muß es, da chemische Konservierungsmittel absolut ausgeschlossen sind, pasteurisiert werden. Das Pasteurisieren besteht in langerer Erwärmung des Bieres auf höhere Temperaturen, bei denen die Organismen absterben oder entwicklungsunfähig werden. Das Bier wird meistens nur in Flaschen pasteurisiert, das Pasteurisieren des Faßbieres ist noch nicht einwandfrei durchgeführt, jedoch scheinen neuerdings die von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G. hergestellten Bierfässer aus nichtrostendem Stahl sich zum Pasteurisieren sehr gut zu eignen. Zum Pasteurisieren des Flaschenbieres bedient man sich größerer Pasteurisieranlagen, von denen eine Berieselungsvorrichtung, in der die Bierflaschen mit warmem Wasser von allmählich steigender Temperatur berieselt und dann wieder durch Berieseln mit einem kühler werdenden Wasser abgekühlt werden, in Abb. 131 dargestellt ist.

Abb 131. Flaschen-Pasteurisieranlage mit Wasserberieselung.

Mit der Temperatur soll man beim Pasteurisieren nicht hoher gehen als notig ist, je nach den Anforderungen, die man an die Haltbarkeit stellt Inlandsbiere kann man bei Temperaturen bis zu 55° pasteurisieren, Exportbiere mussen auf 60—62° erhitzt werden. Auch mit der Zeit muß man das Richtige treffen, nicht zu kurz, weil sonst der Zweck verfehlt wird, nicht zu lang, weil sonst das Bier ungebuhrlich Not leidet Die Zeit richtet sich auch nach der Temperatur, bei hoheren Temperaturen geringer, 30—35 Minuten, bei niedrigerer Temperatur ist der Vorgang auf 35—40 Minuten auszudehnen. Beim Pasteurisieren erleidet das Bier nachhaltige Veranderungen in der Farbe (Zufarbung) und im Geschmack und Geruch (Pasteurisiergeschmack) An der Zufarbung beteiligen sich die Hefenenzyme, gewisse Bestandteile des Brauwassers (Nitrate, Nitrite, Carbonate), Sauerstoff und Alkali aus der Flasche Als Schutzmittel gegen das Zufarben sind anzusehen hoher Gehalt des Bieres an Kohlensaure und anderen Sauren Uber die Ursachen des Pasteurisiergeschmacks und -geruchs (Brotgeschmack) ist man sich noch nicht im klaren Oft wird das pasteurisierte Bier nach einiger Zeit trube und setzt allmahlich einen Bodensatz von Eiweiß ab Vermeiden oder doch stark abmildern kann man diesen Fehler durch Verarbeitung langgewachsener, eiweißarmer Malze, Arbeiten auf moglichst hohe Acidität beim Maischen und Garen, hohe Vergarung und langes kaltes Lagern des Bieres, da, wo es gestattet ist, ist die Mitverarbeitung von Zucker oder Reis ein Mittel zur Bekampfung der Trubung. Das pasteurisierte Bier ist sehr kalteempfindlich, d. h es trubt sich leicht beim Abkuhlen, es muß daher „warm“, d. h. bei 8—12°, aufbewahrt werden

Der Bierschwand. Die Vorgänge beim Gären, Lagern, Abziehen u s. w. sind mit unvermeidlichen Verlusten verknüpft, die man als Bierschwand bezeichnet, der in den einzelnen Brauereien, je nach der Arbeitsweise und den Einrichtungen, sehr verschieden ist Fur Garkellerschwand kann man 2—4%, fur Lagerkellerschwand 1,5 bis 3%, fur Verluste beim Abziehen (durch Filter, Uberlauf bei Faß- und Flaschenfüllerei) 0,5—2%, durch Ubermaß bei Faßbier (Transportfaß) 1—3% annehmen, so daß der Schwand von der Würze im Garkeller bis zum Verkauf des Bieres 5—12% betragen kann. Durch Benutzung kleiner Gär- und Lagergefaße, lockeres Absetzen der Hefe im Gärbottich und im Lagerfaß (Faßgeläger), durch Benutzung von Spanen, durch „Stoßenlassen“ bei der Nachgärung wird der Schwand wesentlich erhöht.

Das Bier und seine Bestandteile Die Bestandteile des Bieres sind. Wasser, Alkohol, Extrakt und Kohlensaure, wobei man unter Extrakt alle im Bier gelosten Stoffe versteht, die teils aus dem Malz herstammen, teils wahrend der Garung gebildet wurden (außer Alkohol und Kohlensaure) Der Extrakt besteht aus unvergorenem Zucker, Dextrin, gummiartigen Substanzen, Pentosanen, ferner stickstoffhaltigen Verbindungen (Albumosen, Peptonen, Aminoverbindungen), Hopfenbestandteilen (Bittersauren, Harz, Gerbstoff, Cholin), Mineralstoffen, Rostprodukten, Hefebestandteilen

Glycerin, Bernsteinsaure, Milchsaure und anderen bei der Garung gebildeten Sauren hoheren Alkoholen, Estern

Der Gehalt des Bieres an **Alkohol** und **Extrakt** ist bei verschiedenen Bieren sehr verschieden; es gibt Biere mit hohem Alkohol- und hohem Extraktgehalt (stark eingebraute und hoch vergorene Biere), solche mit hohem Alkoholgehalt und maßigem Extraktgehalt (mittelstark eingebraut und hoch vergoren), maßigem Alkohol- und hoherem Extraktgehalt (mittelstark eingebraut und wenig vergoren) und maßigem Alkohol- und maßigem Extraktgehalt (mittelstark oder schwach eingebraut und schwach vergoren) Gering ist der Extraktgehalt, wenn er 2,5–3,5%, hoch, wenn er 7–9% und daruber betragt; der mittlere Extraktgehalt der untergarigen Lagerbiere betragt 5–6%

Der Alkoholgehalt betragt bei leichten Bieren 2,5–3 *Gew.-%*, bei mittelstarken Lagerbieren 3,5 bis 4,5 *Gew.-%*; hoheren Alkoholgehalt haben deutsche Lagerbiere selten, ofter dagegen englische Biere. Auf 1 *Gew-Tl.* Alkohol kommen bei stark vergorenen, „weinigen" (hellen) Bieren etwa 1,3 *Gew.-Tl.* Extrakt, bei sehr vollmundigen, schwach vergorenen Bieren auf 1 *Gew.-Tl* Alkohol 2 *Gew.-Tl* Extrakt und mehr.

In dieser Verdunnung verliert der Alkohol seine direkt schädlichen Wirkungen, es kommen vielmehr bei einem maßigen Biergenuß nur seine diatetischen und anregenden Eigenschaften zur Geltung. Das Bier ist das Getränk, das dazu berufen ist, den Branntweingenuß einzuschranken.

Der **Kohlensauregehalt** der Lagerbiere betragt 0,35–0,40%; je näher er bei 0,40 liegt, umso besser für den Geschmack und die Haltbarkeit des Bieres Stark schaumende obergärige Biere (Berliner und Munchener Weißbier z. B) enthalten mehr, bis zu 0,6%. Die Kohlensaure macht das Bier nicht nur wohlschmeckend und haltbar, sie erzeugt auch den so beliebten Schaum und wirkt anregend, erwarmend auf die Magenschleimhaute, ein kaltes, schales Bier ist schadlich Die Erzeugung eines moglichst kohlensaurereichen Bieres ist deswegen eine Hauptsorge des Brauers. Leider wird dieser wertvolle Bierbestandteil beim Verleger und Wirt oft in der unverantwortlichsten Weise zum Schaden des Brauers und Trinkers vergeudet.

Chemische Zusammensetzung einiger Biere (nach Brauereilexikon).

	Spez Gew	Extrakt %	Alkohol %	Berechnete Stammwurze %	Scheinbarer Vergarungsgrad %	Wirklicher Vergärungsgrad %	Scheinbarer Endvergarungsgrad %	Eiweiß %	Asche %	Phosphorsaure %	Gesamtsäure (als Milchsäure berechnet) %	Kohlehydrate %	Nahrwert in *Cal* für 100 *g* Bier
1. Pschorr (Munchen)	1,0192	6,47	3,62	13,43	64,3	51,8	64,3	0,581	0,219	0,080	0,089	5,58	49,7
2. Hofbräu (München)	1,0202	6,82	3,86	14,21	64,5	52,0	70,4	0,589	0,224	0,076	0,101	5,91	53,7
3 Weihenstephan (Freising bei München)	1,0172	6,20	4,13	14,11	69,5	56,1	71,6	0,562	0,225	0,069	0,080	5,33	53,1
4 Spaten (Munchen)	1,0214	6,89	3,35	13,33	59,8	48,3	68,4	0,538	0,214	0,071	0,099	5,35	47,6
5 Siechen (G N Kurzsche Brauerei, J G Reif, Nürnberg)	1,0186	6,46	3,94	14,01	66,7	53,9	72,1	0,684	0 240	0,076	0,074	5,46	52,8
6 Tucher (Nurnberg)	1,0178	6,17	3,67	13,24	66,4	53,4	69,7	0,513	0,230	0,071	0,099	5,35	49,7
7 Kulmbacher Sandlerbrau (Kulmbach)	1,0158	6,17	4,84	15,38	73,3	59,9	74,3	0,725	0,245	0,082	0,203	4,90	56,9
8 Dortmunder Union (Dortmund)	1,0120	5,00	4,44	13,64	78,0	63,2	78,0	0,575	0,222	0,070	0,089	4,61	50,9
9 Marzenbier (Schultheißbrauerei, Berlin)	1,0143	5,49	4,07	13,31	73,1	58,8	73,1	0,525	0,215	0,065	0,085	4,66	49,8
10 Hochschulbrau (Versuchs- u Lehrbrauerei, Berlin)	1,0158	5,56	3,57	12,46	68,2	55,4	68,2	0,451	0,197	0,058	0,078	4,83	46,6
11. Furstenbergbrau (Donaueschingen)	1,0116	4,65	3,85	12,11	76,1	61,6	79,3	0,604	0,213	0,062	0,096	3,74	44,7
12 Lagerbier (Haasebrauerei, Breslau)	1,0221	7,24	3,79	14,48	61,9	50,2	66,2	0,591	0,258	0,077	0,103	6,29	54,7
13 Pilsener (Erste Pilsener Aktienbrauerei, Pilsen)	1,0116	4,63	3,65	11,71	75,2	60,0	75,2	0,381	0,185	0,060	0,106	3,96	43,5
14 Pilsener Urquell (Bürgerliches Brauhaus, Pilsen)	1,0134	5,00	3,61	11,99	72,1	58,3	73,3	0,387	0,190	0,055	0,085	4,60	45,7
15 Wiener Marzenbier A Dreher, Klein-Schwechat)	1,0169	6,21	4,35	14,53	71,0	57,3	72,5	0,566	0,223	0,068	0,084	5,34	54,7
16 Berliner Weißbier (Berlin)	1,0071	3,19	3,07	9,23	80,7	65,4	80,7	0,253	0,143	0,030	0,356	2,43	32,5
17 Gratzer (Gratz in Posen)	1,0078	2,88	1,96	6,79	71,1	57,6	71,1	0,206	0,108	0,029	0,086	2,48	24,7
18 Lichtenhainer (Lichtenhain, Thuringen)	1,0077	3,04	2,36	7,72	75,0	60,7	82,0	0,194	0,112	0,012	0,182	2,55	27,7
19 Gose, (Dollnitz bei Leipzig)	1,0114	3,97	2,62	9,13	68,7	56,5	68,7	0,316	0,418	0,018	0,443	2,79	31,0
20 Braunbier	1,0083	2,66	1,26	5,20	60,0	48,8	74,0	0,135	0,076	0,009	0 050	2,40	19,2
21 Braunschweiger Schiffsmumme (Braunschweig)	–	61,20	–	–	–	–	–	2,940	1,050	0,306	0,480	55,40	238,9
22 Porter (Barklay, Perkins & Co, England)	1,0229	8,68	6,72	21,06	72,8	58,8	72,8	0,775	0,382	0,112	0,214	7,31	80,2
23 Pale Ale (Baß & Co, England)	1,0108	5,04	5,20	14,96	82,0	66,3	82,0	0,554	0,345	0,050	0,107	4,03	55,2

Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Bieres bedingen mit einen gewissen Nahrwert des Bieres; die hoheren Verbindungen (Eiweiß, Albumosen) beteiligen sich bei der Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres Der Gehalt der deutschen Lagerbiere an derartigen Stoffen, ausgedruckt als Eiweiß ($N \times 6{,}25$), betragt durchschnittlich 7% des Extraktes

Der Sauregehalt des Bieres ist ein Faktor von nicht zu unterschatzender Bedeutung. Uber die Bestandteile des Bieres, die seine Acidität ausmachen, ist man sich noch nicht restlos im klaren. In der Hauptsache bestehen sie aus primaren Phosphaten, in erster Linie des Kaliums, dann aber auch aus freien Sauren, von denen Bernsteinsaure und Milchsaure im Vordergrund stehen, außerdem enthalt jedes Bier etwas Essigsaure und auch noch sehr kleine Mengen anderer organischer Sauren Die Acidität des Bieres, vor allem sein Gehalt an freien organischen Sauren, spielt eine wichtige Rolle fur den Geschmack des Bieres und seine Haltbarkeit Je hoher bis zu einer gewissen Grenze, die selten uberschritten wird, der Gehalt der Wurze und des Bieres an sauren Stoffen, umso großer das Ausscheidungs- und Reinigungsvermogen des Bieres, umso reiner und feiner der Geschmack. Leider besitzen viele Lagerbiere, insbesondere die hellen, noch nicht die genügende Acidität, die etwa 0,12–0,14% des Extraktes, ausgedrückt als Milchsaure und bestimmt durch Titration mit Lauge gegen Lackmus, betragt Biere mit 0,06–0,08% „Milchsaure" sind nicht selten.

Von Glycerin enthalt das Bier etwa 0,2–0,3%; es entstammt dem Zuckerzerfall bei der alkoholischen Garung

Der Gehalt des Bieres an Mineralstoffen betragt 0,2–0,3%, die zu etwa 1/3 aus Phosphorsäure, 1/3 aus Kali und 1/3 aus Kalk, Magnesia, Kieselsaure, Schwefelsaure und Chlor bestehen; letzteres rührt in der Hauptsache aus dem Brauwasser her, die Schwefelsaure auch zum großten Teil (Gips).

Biertypen.

a) Untergärige. Der Typus der Biere wird bestimmt durch den Typus der zu ihrer Bereitung benutzten Malze; man kann die Biere einteilen in dunkle, mittelfarbige und helle Biere; jede dieser drei Gruppen hat eine Anzahl von Gliedern, die sich durch Abstufung im Farbengrad bzw. durch Sondereigenschaften unterscheiden.

Fur die dunklen Biere ist der Hauptreprasentant das dunkle Munchener Bier. Es wird hergestellt aus typischem Munchener Malz, es hat eine braune bis sattbraune Farbe Sein Geschmack ist süßvollmundig und malzig, schwach hopfig; brenzlich darf es nicht schmecken. Es ist zumeist niedrig vergoren, zum wenigsten die Lokalbiere Die Exportbiere sind hoher vergoren und unterscheiden sich infolgedessen auch geschmacklich etwas von den Lokalbieren

Das Nurnberger dunkle Bier ist infolge seines hohen Gehaltes an Farbmalzextraktstoffen dunkler als das dunkle Munchener Bier, desgleichen die Spezialsorten Bock, Salvator und ähnliche mit Phantasienamen belegte Biere dieser Art, samtlich stark und sehr stark eingebraut Die Marzenbiere sind etwas heller als das gewohnliche dunkle Schank- und Lagerbier und erheblich stärker eingebraut als dieses

Der Hauptreprasentant der mittelfarbigen Biere ist das Wiener Bier. Im Laufe der Jahre haben sich in Wien und Osterreich Abarten und Abstufungen herausgebildet, die die Erkennung und Charakterisierung des richtigen Wiener Typus erschweren Das Bier vom alten Wiener Typus ist ein starker eingebrautes (14%ige Stammwurze) Bier von goldgelber bis rothellbrauner Farbe, nicht so vollmundig, malzig und suß wie das dunkle Munchener, nicht hopfenbitter, aber kraftig im Geschmack Bei schwacher Stammwurze artet dieser Typus in Spielarten von roter Farbe aus, eine solche Spielart war eine Zeitlang das norddeutsche Lagerbier

Die hellen Biere haben zwei ausgesprochene Hauptreprasentanten das sattgelbe bohmische oder Pilsener Bier und das Dortmunder Bier Das Pilsener Bier zeichnet sich aus durch einen breiten, zarten, milden Trunk, die stark, aber angenehm hervortretende Hopfenbittere ist begleitet von einem eigenartigen Hopfenaroma, das aus den Hopfenbitterstoffen herstammt, keinesfalls vom Hopfenol herruhrt. Es wird hergestellt aus weichem Wasser, einem maßig lang gewachsenen, maßig aufgelosten und relativ hoch abgedarrten Malz von heller Farbe, das ihm neben der starken Gabe edlen Hopfens seinen Charakter in erster Linie aufdruckt Die bohmischen Lagerbiere sind mit etwa 12%, die Schankbiere mit 10–11% eingebraut

Das Dortmunder Bier ist heller als das Pilsener, starker eingebraut, hoher vergoren und alkoholreicher als dieses Es schmeckt zart, weinig, edel, steht aber in der Schaumhaltigkeit hinter dem Pilsener Typus zuruck; es ist schwacher gehopft und schmeckt infolgedessen nicht bitter Es wird aus langgewachsenem, sehr weit aufgelostem und nicht hoch abgedarrten Malz hergestellt, dem auch dieses Bier seinen Charakter in der Hauptsache verdankt

Die in Norddeutschland außerhalb des Bereiches des Dortmunder Bieres hergestellten Biere sind ein Mittelbier zwischen dem Dortmunder und dem Pilsener Man wendet sich in den letzten Jahren bei ihrer Herstellung mehr den kurzer gewachsenen und hoher gedarrten Malzen vom bohmischen Typus zu, weicht aber in der Hopfengabe, soweit es sich nicht um Spezialbiere nach Pilsener Art handelt, von dem beim bohmischen Biere ublichen insofern ab, als sie geringer ist Es sind das kernig, schneidig, nicht gerade stark hopfig schmeckende Biere von rein gelber bis sattgelber Farbe, von hohem Kohlensauregehalt und guter Schaumhaltigkeit. Biere von rein bohmischem Charakter herzustellen, was das beste ware, verbietet leider oft die Zusammensetzung des Brauwassers, die nicht immer die geeignete und auch nicht immer und leicht zu verbessern ist Auch lehnt das biertrinkende Publikum leider die außerordentlich bekommlichen starker gehopften Biere wegen ihres Bitterkeitsgrades ab

b) Obergarige In Deutschland werden folgende obergarige Biertypen hergestellt

1 Das schwach gehopfte, wenig vergorene Braun- oder Sußbier, zu diesem Typ gehoren Biere, deren Stammwurzegehalt in weiten Grenzen schwankt, die ganz leichten Braunbiere, die mit

Zucker gesüßten sog Malzbiere und auch die ganz schwer eingebrauten Biere, die unter dem Namen Malzbier, Malzkraft-, Malzextrakt-, Doppelbier in den Handel gehen

2 Die säuerlich schmeckenden Biere, hauptsächlich repräsentiert durch das Berliner Weißbier. Man kann noch dazu rechnen das Lichtenhainer Bier, das außerdem schwach rauchig schmeckt, das Gosebier, dessen Eigenart nicht nur in dem säuerlichen, sondern auch in dem durch künstlichen Zusatz von Kochsalz hervorgerufenen salzigen Geschmack beruht.

3. Die rauchig schmeckenden Biere, vertreten in dem Gratzer Bier, einem aus geräuchertem Weizenmalz hergestellten, schwach eingebrauten, stark gehopften Biere.

4. Lagerbierähnliche, sich durch Hopfenbittere kennzeichnende helle Biere, mit mittlerer Stammwürze eingebraut, kalt vergoren, kalt gelagert (Kölner Weißbier).

Englische Biertypen· das dunkle Bier, Porter, Stout, ein sehr stark eingebrautes, hoch vergorenes, alkoholreiches, tief dunkel gefärbtes Bier, stark gehopft und mit viel Farbmitteln hergestelltes Bier von mehr oder minder bitterem Geschmack

Das helle englische Bier; dieser Typ umfaßt 2 Bierarten, einmal das stark gehopfte, ganz lichte Pale Ale, dann das milde und etwas dunklere, aber dabei noch helle Mild Ale. Beide sind stark eingebraut, hoch vergoren, alkoholreich. Das erste zeichnet sich mehr durch einen stark hervortretenden Hopfengeschmack aus, während das andere meist einen volleren, runderen und malzigen Geschmack besitzt.

Belgische Biertypen: 1 das säuerlich schmeckende Weißbier, ähnlich dem Berliner Weißbier (Petermann-Bier); 2 das durch Selbstgärung erzeugte, ebenfalls säuerliche, aber bitter schmeckende, dunkle Bier, das einer sehr langen Lagerzeit unterworfen wird (Lambic, Mars, Faro).

Fehler und Krankheiten des Bieres.

Die Fehler des Bieres beeinträchtigen das Aussehen des Bieres und seinen Wohlgeschmack, ohne es für den Genuß untauglich zu machen. Die Krankheiten des Bieres führen es, wenn nicht rechtzeitig erkannt und bekämpft, dem Verderben zu. Die Krankheiten sind stets auf die Wirkung von Organismen zurückzuführen und bedingen stets Fehler des Bieres, während nicht alle Fehler auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückzuführen sind. Die Veranlassung zu Fehlern und Krankheiten des Bieres kann sehr mannigfaltig sein: Verwendung mangelhafter Materialien, schlechte Einrichtungen, fehlerhafte Arbeitsweisen, Unsauberkeit und damit verbundene Infektion u. s. w.

Fehlerhafte Farbe. Der Abnehmer stellt an die Farbe des Bieres bestimmte Anforderungen; die dunkle Farbe der Biere vom Münchener Typus kann man leicht durch genügend hohe Abdarrung des Malzes und Regulierung des Farbmalzzusatzes richtig treffen; helle Biere weisen häufiger Fehler in der Farbe auf, indem sie zu dunkel sind, sei es infolge zu hohen Abdarrens des Malzes oder infolge Zufärbens während des Maischens und Würzekochens (Carbonatwasser, zu hohe Würzeschicht beim Kochen, schlechte Pfannen u s w)

Fehlerhafter Geruch Die den Geschmack des Bieres verderbenden Stoffe sind oft auch gleichzeitig Geruchstoffe Die Ursachen der Geruchsfehler decken sich dann mit denen der entsprechenden Geschmacksfehler Muffig schmeckende Biere riechen auch muffig. Hefige Biere haben einen Hefengeruch, den auch bisweilen blanke Biere aufweisen, er rührt dann von unnormalen Hefenausscheidungsprodukten her „Sommerranzig" riechen Biere, die dem Licht ausgesetzt waren oder der Sarcina anheimgefallen sind, oder in deren Würzen vor dem Anstellen mit Hefe sich das Bacterium termo reichlich entwickelt hat Unreifen, rohen Geschmack haben zu junge, schlecht vergorene Biere, insbesondere solche aus Carbonatwasser, sauer, „stichig" riechen Biere, die essigsauer geworden sind

Fehlerhafter Geschmack Es ist nicht möglich, allerorts Bier von gleichem Geschmack herzustellen, doch muß jedes Bier frei sein von eigentlichen Geschmacksfehlern

a) Bitterer Geschmack Manche Biere schmecken selbst bei schwacher Hopfung rauhbitter, hier ist oft die Ursache der hohe Carbonatgehalt des Brauwassers, zu hoch vergorene, stark gehopfte Biere schmecken meist zu intensiv bitter Zu niedrig vergorene Biere, insbesondere Biere, die eine träge Nachgärung durchgemacht haben, schmecken herbbitter infolge ihres Gehaltes an großen Mengen von unendlich kleinen Glutinkörperchen, deren Oberfläche mit Hopfenharz und Hopfengerbstoff überzogen ist Dunkle Biere, zu deren Herstellung zu viel und unvorsichtig hergestelltes Farbmalz benutzt wurde, schmecken brenzlichbitter Eine wilde Hefe, Sacch Pastorianus, ruft ebenfalls im Bier einen bitteren Geschmack hervor

b) „Brotgeschmack" weisen mehr oder weniger alle pasteurisierten Biere auf

c) Hefengeschmack Manche Hefenrassen verleihen dem Bier, auch wenn sie sich im übrigen ganz normal verhalten, einen Hefengeschmack Träg vergärende und schlecht nachgärende Biere haben oft diesen Geschmack, desgleichen bewirkt ihn forcierte Gärung bei hohen Temperaturen

d) Kellergeschmack, Hausgeschmack Dieser Geschmacksfehler ist zumeist auf mangelhafte Beschaffenheit der Lagerfässer oder auch Transportfässer zurückzuführen (Blasen im Pech, Risse u s w , in denen Hefe sitzt und fault), auch auf Unreinlichkeiten in den Leitungen und Schläuchen, schlechte Kellerluft, schlechte Späne, unreine Filtermasse

e) Leerer Geschmack Biere, denen die „Vollmundigkeit" fehlt, haben einen „leeren" Geschmack; dieser Fehler ist auf den Mangel des Bieres an gewissen Extraktbestandteilen zurückzuführen Dünn eingebraute Biere schmecken bei schwacher Hopfengabe leer, aber auch stark eingebraute, lang gemaischte, hoch vergorene Biere aus langgewachsenem, überlöstem und niedrig ab-

gedarrtem Malz Scharfes Filtrieren setzt ebenfalls die Vollmundigkeit des Bieres herab Helle Biere aus ganz weichen Wassern schmecken oft leer, sie mussen deswegen stark gehopft oder stark eingebraut werden

f) Parfümgeschmack Das Bier soll wohl ein gewisses „Aroma" besitzen, nicht aber „parfumiert" schmecken Manche Hefen erzeugen einen derartigen Geschmack Nach Hopfenol schmecken die Biere, wenn ihnen entweder Hopfen aufs Lagerfaß zugesetzt wurde, oder wenn ein Teil des Hopfens nur kurze Zeit mit deren Wurze gekocht wurde Biere mit ausgesprochenem Parfumgehalt sind nicht bekommlich

g) Pechgeschmack Verwenden schlechten Peches, fehlerhaftes Pichen, Nichtluften bzw Nichtwassern der frisch gepichten Fasser vor dem Beschicken mit Bier sind Ursachen des Pechgeschmackes

h) Saurer Geschmack Sauer schmeckende Lagerbiere gehoren heutzutage zu den Seltenheiten Sie sind der Wirkung saurebildender (Essigsaure, Milchsaure) Bakterien oder Hefen (Willia-Arten) zum Opfer gefallen.

i) Schaler Geschmack ist bedingt durch den Mangel des Bieres an Kohlensaure Uber die Ursachen dieses Mangels s. unter „Nachgarung" und „Abziehen des Bieres"

k) Sommerranziger Geschmack Im direkten Sonnenlicht oder auch im zerstreuten Tageslicht nimmt das Bier den sog. sommerranzigen Geschmack (Geruch) an Weiteres s. unter „Geruchsfehler"

l) Tintenartiger Geschmack Wenn Bier mit Eisen in Beruhrung kommt und etwas davon auflost, bekommt es einen tintenartigen Geschmack. Meist wird hierdurch auch der Schaum des Bieres nachteilig beeinflußt, er verliert seine homogene Beschaffenheit und schneeweiße Farbe, erhält ein krausenartiges Aussehen und farbt sich gelblich oder grau.

Schlechte Schaumhaltigkeit Meistens sind die schlecht schaumhaltigen Biere auch kohlensaurearm oder es mangelt ihnen an schaumbildenden Stoffen Uber die Ursachen zu geringen Kohlensauregehaltes s. unter „Nachgärung" und „Abziehen des Bieres" Mangel an schaumbildenden Stoffen kann verursacht sein durch uberlostes Malz, zu langes und intensives Maischen solchen Malzes bei Eiweißabbautemperaturen (50°), zu niedrig abgedarrtes Malz Schaumzerstorend wirken die Fette, das Hopfenol, die Glutinstoffe, die Warme Kaltetrub oder glutintrub gewordenes Bier ist immer schlechter schaumhaltig

Biertrubungen. *a)* Bakterientrubung Milchsäurebakterien entwickeln sich unter Umstanden im Bier in so reichlicher Menge, daß sie das Bier truben, einen weißen Bodensatz bilden und das Bier sauer machen Gegen Hopfen sind sie empfindlich, stark gehopfte Biere widerstehen diesem Organismus besser als schwach gehopfte Das gleiche gilt von dem dem Milchsaurestabchen sehr ähnlichen Saccharobacillus Pastorianus, der Stabchen, Ketten, Faden zu bilden vermag Am gefurchtetsten und haufigsten sind die Sarcinabakterien Sie sind Getreidebewohner und kommen auf der Gerste, dem Malz, im Malzstaub, im Stroh, im Dunger, in der Jauche u s w in reichlicher Menge vor Sie vermehren sich im Bier nicht nur so reichlich, daß sie es truben, sondern sie verleihen ihm auch noch einen widerwartigen Geschmack Gegen Hopfen ist die Sarcinabakterie empfindlich Gegen die Sarcinakrankheit wird empfohlen· hohe Hopfengabe, hoher Aciditatsgrad (niedriges *pH* des Bieres), kalte Lagerung, sofortiges Spunden Pediococcus acidi lactici, auch eine Sarcinaart, trubt nicht nur das Bier, sondern macht es auch sauer Er kommt haufiger im Berliner Weißbier als im Lagerbier vor.

„Langes" oder schleimiges, fadenziehendes Bier verdankt seine unliebsame Eigenschaft dem Pediococcus viscosus oder dem Bacillus viscosus Mit Vorliebe fallt das Berliner Weißbier diesen Fermenten anheim, doch kann auch das Lagerbier „lang" werden

b) Eiweißtrubung Hier handelt es sich um eine grobflockige Ausscheidung von Eiweiß Die Ursachen dieser spontanen Ausscheidung sind noch nicht genugend erforscht Pasteurisierte Biere sind dieser Krankheit in erster Linie ausgesetzt

c) Glutintrubung Diese Trubung wird ebenfalls durch Eiweißverbindungen oder, was wahrscheinlicher ist, durch Gerbstoff-Eiweiß-Verbindungen verursacht, die sich aber im Gegensatz zur eigentlichen Eiweißtrubung in Form eines sehr feinen Schleiers ausscheiden Die Biere, die zu dieser Trubung veranlagt sind, sind auch meist sehr kalteempfindlich, d h. sie truben sich schleierig beim Abkuhlen bis in die Nahe des Gefrierpunktes Eiweißreiche oder infolge Trockenheit zu schnell gereifte Gersten haben oft „weiße" Biere, Glutintrubung, Kalteempfindlichkeit zur Folge Kurz gewachsene und im Sudhaus fehlerhaft verarbeitete Malze geben oft glutintrube Biere Vor allem neigen Biere mit zu geringer Aciditat zu dieser Trubung, da die Ausscheidung der Glutinkorperchen von einem gewissen hohen Aciditatsgrad abhangig ist Zu kalte Garung, trage Garung, insbesondere trage Nachgarung, zu warme Lagerkeller sind weiter die Ursachen dieser unangenehmsten Bierfehler Glutintrube Biere werden beim Erwarmen, desgleichen auf Zusatz von Natronlauge blank, ebenso auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol infolge der Erwarmung, die beim Mischen von Alkohol und Wasser entsteht

d) Hefentrubung Sie kann verursacht werden durch normale Hefen, die infolge ungenugender Vergärung des Bieres auf dem Transportfaß oder in der Flasche eine Nachgarung verursachen, sich vermehren und das Bier truben. Derart hefetrube Biere klaren sich nach einiger Zeit unter Bildung eines grobflockigen Bodensatzes wieder Schutz gegen diese Biertrubung bietet mit Sicherheit die Endvergarung des Bieres vor dem Ausstoß, desgleichen ein moglichst hoher Kohlensauregehalt des Bieres (0,4%) Hefentrubung kann auch in weit vergorenen Bieren durch wilde Hefen bewirkt werden, die auf dem Wege der Infektion, meistens durch schlecht gereinigte Leitungen, Schlauche, Gar- und Lagergefaße in das Bier gelangt ist

e) Hopfenharztrubung tritt verhaltnismaßig selten auf und ruhrt hier von einer Ausscheidung von Hopfenharztropfchen im Bier, besonders bei schwach vergorenen Bieren, her Derartig

fehlerhafte Biere schmecken unangenehm bitter. Manche Fachleute leugnen überhaupt das Vorhandensein der Hopfenharztrübung, sondern führen diesen Fehler auf eine Ausscheidung von öligen Pechtröpfchen zurück.

f) Kleistertrübung wird verursacht durch schlecht verzuckerte Würzen, die noch Stärke oder sich mit Jod färbende Dextrine enthalten. Sie ist oft vergesellschaftet mit Sarcinatrübung, weil dieser Organismus besonders gern in stärkehaltigen Würzen und Bieren vegetiert. Kleistertrübe Biere sind zumeist recht minderwertige Biere; ihre Entstehung ist aber unter allen Umständen leicht zu vermeiden.

g) Metalltrübung. Gegen manche Metalle ist das Bier äußerst empfindlich; namentlich gegen Zinn und Eisen. Helles Bier ist empfindlicher als dunkles. Besonders gefährlich ist das Zinn dem Bier. Zinnmengen von 0,00025 *g* in 1 *hl* rufen nach 24h Trübung des Bieres hervor. Die Metalltrübung hat äußerlich Ähnlichkeit mit der Kältetrübung, doch unterscheidet sie sich von dieser dadurch, daß sie beim Erwärmen nicht verschwindet.

Wirtschaftliches[1]

Die Besteuerung des Bieres. Eine staatliche (territoriale) Bierbesteuerung kam in Deutschland zuerst im 15. und 16. Jahrhundert auf, im Ausland (England und Frankreich) noch später, erst im 17. Jahrhundert. Doch war auch schon in früherer Zeit das Bier bzw. die Bierbereitung nicht abgabenfrei. Viele deutsche Städte erhoben bereits im Mittelalter eine Biersteuer unter mannigfachen Namen, wie „Umgeld", „Ziese", „Zapfenzins", „Kesselsteuer", „Bierpfennig" u. s. w.

Jetzt haben sich fast alle Kulturstaaten diese ergiebige Steuerquelle erschlossen. Von den europäischen Staaten erhebt nur die Schweiz keine Steuer von dem im Lande gebrauten Bier.

Die staatliche Bierbesteuerung knüpft heutzutage allgemein an die Biererzeugung an; die Steuer wird als indirekte Steuer vom Brauer erhoben, der sie weiter auf den Konsum abzuwälzen hat. Man unterscheidet drei verschiedene Arten der Steuererhebung:

a) Die Rohmaterialsteuer nach dem Gewicht oder der Menge der verwendeten Braustoffe (Malz bzw. Malzersatzstoffe, wie Zucker, Reis u. s. w.).

b) Die Halbfabrikatsteuer, die nach dem Extraktgehalt bzw. nach dem *spez. Gew.* der Würze erhoben wird.

c) Die Fabrikatsteuer vom fertigen Bier nach dem Raumgehalt der in den Konsum gegebenen Versandgefäße.

Die Rohmaterialsteuer wird der Regel nach als Vermahlungssteuer durch Verwiegung des Malzes auf Malzsteuermühlen mit selbsttätiger Verwiegungsvorrichtung erhoben, so in Schweden. Nach dem Extraktgehalt der Würze kommt die Biersteuer z. B. in Deutsch-Österreich (mittels des automatischen Würzekontrollmeßapparates System ERHARD-SCHAU), in Großbritannien, den Niederlanden, Frankreich und Italien zur Erhebung. Die Fabrikatsteuer ist z. B. im Deutschen Reiche, in Dänemark, der Tschechoslowakei, Polen, Norwegen und Spanien eingeführt.

Das Deutsche Reich ist mit dem Biersteuergesetz vom 26. Juli 1918 von der Malzgewichtsteuer zur Fabrikatsteuer übergegangen. Dieses Gesetz brachte gleichzeitig die Kontingentierung auf der Grundlage des durchschnittlichen Bierabsatzes in den Jahren 1912 und 1913 für die Zeit bis zum 31. März 1929. Durch die neue Reichsverfassung vom 11. August 1919 wurde dann die Biersteuer auch für die süddeutschen Reservatstaaten Reichssache. Bayern, Württemberg und Baden traten mit in die Biersteuergemeinschaft ein. Verboten blieb aber in Süddeutschland die Zuckerverwendung für obergärige Biere. Gegenwärtig ist im Deutschen Reiche einheitlich das Biersteuergesetz vom 9. Juli 1923 mit den Novellen vom 11. August 1923, 13. Februar 1924 und 10. August 1925 in Geltung. Neben der Reichsbiersteuer, die von 6 M bis M 8,75 je 1 *hl* (Vollbiersätze) gestaffelt ist, können noch die Gemeinden für sich eine Biersteuer bis zum Höchstsatz von 7% des Herstellungspreises einführen. Ähnliche kommunale Biersteuern finden sich vielfach auch im Auslande, ferner den Brauereien auferlegte Lizenzsteuern.

Eine Übersicht der staatlichen Bierbesteuerung in den Hauptländern mit näheren Einzelheiten über die Art der Steuererhebung, den Steuerfuß u. s. w. sowie die zur Erhebung gelangenden Biereinfuhrzölle bietet die nachstehende tabellarische Zusammenstellung.

Übersicht der staatlichen Bierbesteuerung in den Hauptländern

Land	Staatliche Biersteuer		
	Art der Steuer	Steuerfuß	Nähere Einzelheiten
Deutsches Reich	Fabrikatsteuer	Von den ersten 1000 *hl* 6,00 RM „ „ folgenden 1000 „ 6,50 „ „ „ „ 8000 „ 6,75 „ „ „ „ 10 000 „ 7,00 „ „ „ „ 10 000 „ 7,25 „ „ „ „ 30 000 „ 7,50 „ „ „ „ 60 000 „ 7,80 „ „ dem Rest 8,15 „ je 1 *hl* Vollbier von 11–14% Stammwürzegehalt	Die Steuersätze ermäßigen sich für Einfachbier bis 6,5% Stammwürzegehalt und erhöhen sich für Starkbier von 16% Stammwürzegehalt und darüber je um die Hälfte. Die Herstellung von Bier zwischen 6,5 und 11 sowie zwischen 14 und 16% Stammwürzegehalt verboten (keine Fehlergrenze). Berliner Weißbier und Grätzer Bier als Schankbier von 7–8% Stammwürzegehalt zulässig. – Surrogatverbot, für obergäriges Bier Zuckerverwendung gestattet. – Außerdem Erhebung von Gemeindebiersteuern zulässig

[1] Bearbeitet von H. SCHULZE-BESSE.

Land	Staatliche Biersteuer		
	Art der Steuer	Steuerfuß	Nahere Einzelheiten
Deutsch-Osterreich	Wurzesteuer	Fur Bier bis 14 Saccharometergraden 50 Groschen, daruber 70 Groschen je *hl*-⁰ Extrakt	Jahreserzeugung Nachlaß Fur Brauereien bis 2000 *hl* 16% fur solche mit 2000 - 4000 „ 12% „ „ „ 4000 - 6000 „ 8% „ „ „ 6000 - 8000 „ 4% Erhebung mittels des Wurze-Kontroll-Meßapparates ERHARD-SCHAU
Schweiz	Keine Biersteuer		
Tschecho-slowakei	Fabrikat-steuer	Schankbier bis 10% Stammwurzegehalt 24 Heller je 1 *l*, zuzuglich 8 Heller Landesabgabe Lagerbier 10—12% Stammwurzegehalt 32 Heller je 1 *l*, zuzuglich 12 Heller Landesabgabe Spezialbier 12% und mehr Stammwurzegehalt 40 Heller je 1 *hl*, zuzuglich 20 Heller Landesabgabe — 0,5% Fehlergrenze	Außerdem pauschalierte Umsatzsteuer fur Pilsener Bier 5% des Preises; sonstiges Bier 4,5% des Preises, auch bei der Einfuhr
Ungarn	Wurzesteuer	0,80 Pengo je 1 *hl*-⁰ Extrakt	
Groß-britannien	Wurzesteuer	80 sh. je 1 Barrel (163,5 *l*) Wurze im *spez. Gew* von 1,055	
Frankreich	Wurzesteuer	2 Frs je 1 *hl*-⁰ (1,50 Frs fur den Staat, 0,50 Frs fur die Kommunen)	Außerdem Lizenzgebuhr, gestaffelt von 360 Frs bei bis zu 5000 *hl*-⁰, bis 3600 Frs bei uber 150 000 *hl*-⁰ Erzeugung
Belgien	Malzgewicht-St	1,20 Frs je 1 *kg* Malz	
Niederlande	Wurzesteuer	1 Fl 50 Cts je 1 *hl*-⁰ Wurze bei 17⁰	
Danemark	Fabrikat-steuer	Bier uber 2¹/₄ *Gew.-%* Alkoholgehalt (St-Kl I) 18 K je 1 *hl* mit einer Ermaßigung um 9 K je 1 *hl* fur die ersten 1000 *hl* und um 7 K je 1 *hl* fur die nachsten 1000 *hl* des Jahresausstoßes Lagerbier unter 2¹/₄ *Gew-%* Alkoholgehalt (St-Kl II) 5,70 K je 1 *hl* mit einer Ermaßigung um 4,50 K je 1 *hl* fur die ersten 1000 *hl* und um 2,50 K je 1 *hl* fur die nachsten 1000 *hl* des Jahresausstoßes Luxusbier Kl A mit 10³/₄% Stammwurzegehalt 30 K je 1 *hl*, Luxusbier Kl B mit uber 13% Stammwurzegehalt 40 K je 1 *hl*	Herstellung von Bier mit uber 6% Alkoholgehalt verboten
Norwegen	Fabrikat-steuer	Bier mit bis 2,50 *Vol-%* Alkoholgeh 0,15 K „ „ „ 4,75 „ „ 0,25 „ „ „ „ 7 „ „ 0,40 „	
Schweden	Malzgewicht-steuer	Fur die ersten 100 000 *kg* Malz 65 Ore je 1 *kg* „ „ nachsten „ „ „ 70 „ „ 1 „ „ den Rest 75 „ „ 1 „	Bier von weniger als 6% Stammwurzegehalt ist steuerfrei
Polen	Fabrikat-steuer	Fur die ersten 2000 *hl* Vollbier 6 Zloty je 1 *hl* „ „ nachsten 8000 *hl* „ 6,3 „ „ 1 „ „ den Rest 6 6 „ „ 1 „	Eingefuhrtes Bier 6,6 Zloty je 1 *hl*
Italien	Wurzesteuer	4 Lire je 1 *hl*-⁰ bei 17,5⁰	
Spanien	Fabrikat-St	10 Pesetas je 1 *hl* und 2% vom Wert	
Ver Staaten von Amerika	Verbots-gesetz	2 Cts je 1 Gallone (3,78 *l*) fur aus Zerealien bereitete Getranke (near-beer) bis zu 0,5 *Vol-%* Alkoholgehalt	Fur near-beer bis 0,5% Alkoholgehalt Fabrikatsteuer

Statistisches.

A. Anbau, Ernteertrag, Preise und Ein- und Ausfuhr der Brauereirohstoffe.

1. Gerstenanbau und -ertrag in den Hauptanbauländern.

Land	1913		1925		1926		1927	
	Anbaufläche 1000 *ha*	Ertrag 1000 *dz*	Anbaufläche 1000 *ha*	Ertrag 1000 *dz*	Anbaufläche 1000 *ha*	Ertrag 1000 *dz*	Anbaufläche 1000 *ha*	Ertrag 1000 *dz*
Deutsches Reich (Sommergerste) .	1381	30 355	1329	21 605	1325	21 309	1305	23 394
Österreich . .	–	–	144	2 331	147	1 976	147	2 214
Tschechoslowakei .	–	–	695	11 307	709	11 431	712	11 979
Polen	–	–	1231	16 631	1234	15 546	1237	16 288
Rumänien	563	6 021	1704	10 680	1552	16 849	1764	13 311
Ungarn	–	–	418	4 923	425	5 554	409	4 987
Spanien	1536	13 878	1786	21 539	1810	20 964	1783	20 325
Frankreich . .	765	10 940	717	19 655	691	9 984	710	12 099
England	782	15 258	534	10 262	464	9 307	425	8 382
Canada . . .	–	–	1650	24 628	1472	21 703	1393	21 347
Vereinigte Staaten .	3027	42 765	2572	49 376	3228	41 005	3278	56 478

2 Hopfenanbau und -ertrag in den Hauptanbauländern.

Land	1913		1925		1926		1927	
	Anbaufläche *ha*	Ertrag *dz*	Anbaufläche *ha*	Ertrag *dz*	Anbaufläche *ha*	Ertrag *dz*	Anbaufläche *ha*	Ertrag *dz*
Deutsches Reich .	22 203	87 415	12 473	48 289	14 169	25 230	15 507	71 791
Tschechoslowakei	14 660	117 500	10 200	70 300	12 302	57 273	15 759	98 016
Polen . .	–	–	2 500	15 300	2 130	14 350	–	–
Jugoslawien . .	–	–	2 000	11 100	4 132	17 150	8 538	41 000
Frankreich . .	2 861	35 683	4 200	50 200	4 427	40 284	4 847	52 259
Belgien . .	2 283	32 000	1 300	25 400	4 417	22 734	1 345	20 175
England	14 437	129 873	10 600	180 300	10 359	168 663	9 307	129 794
Vereinigte Staaten	21 790	281 000	8 200	129 600	8 418	133 482	9 348	128 774

3. Großhandelspreise (Durchschnittspreise) für Braugerste, Malz und Hopfen an den deutschen Hauptmarktplätzen

Handelsplätze		1913	1924	1925	1926
		M			
Braugerste (1 *t* = 1000 *kg*)					
Berlin .		183,0	233,4	203,4	227,0
Breslau .		170,6	252,6	187,7	234,1
Erfurt		191,0	274,4	232,5	236,1
Frankfurt a M		–	247,0	237,5	258,8
Köln		–	246,8	215,7	234,4
Leipzig .		182,8	249,2	219,5	240,6
Magdeburg .		177,5	277,8	226,4	232,2
Mannheim		180,0	270,4	244,8	273,7
München		177,7	248,4	185,4	230,0
Malz (50 *kg*)					
München .		16,0	20,65	24,73	21,08
Hopfen (1 *dz* = 100 *kg*)					
Markthopfen	Nürnberg reine Tara (ohne Verpackung)	282,5	990,0	752,5	875,8
Gebirgshopfen		292,5	1024,8	780,0	900,8
Württembergischer Hopfen		320,0	1131,8	844,2	960,8
Hallertauer Hopfen		312,5	1045,0	815,0	923,3
Hallertauer Siegelhopfen		324,2	1088,3	871,7	1014,2
Spalter Landhopfen		390,0	1098,3	–	–

4. Ein- und Ausfuhr des Deutschen Reiches an Gerste, Malz und Hopfen.

Jahr	Gerste Einfuhr insgesamt	Gerste Einfuhr davon Braugerste	Gerste Ausfuhr	Malz Einfuhr	Malz Ausfuhr	Hopfen Einfuhr	Hopfen Ausfuhr
	dz						
1913	32 382 117	1 511 449	60 183	544 723	182 875	25 145	64 861
1925	9 325 310	–	129 360	616 135	208 961	56 190	7 556
1926	17 399 170	–	47 408[1]	854 837	165 555	72 364	5 242
1927	20 002 720	2 672 906	45 649[1]	601 401	144 164	48 635	17 349

[1] Braugerste.

B. Bierbrauerei, Bier-Ein- und -Ausfuhr und Bierverbrauch.

1. Brauerei, Bier-Ein- und -Ausfuhr und mutmaßlicher Bierverbrauch im Deutschen Reiche.

Jahr	Zahl der Brauereibetriebe	Malzverbrauch	Biererzeugung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch im ganzen	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevolkerung
		dz	1000 hl				l
1913	15 313	11 316 000	67 362	454	1057	66 759	102,0
1920	10 795	2 202 050	23 438	315	354	23 399	37,8
1921	11 088	4 926 390	33 993	115	523	33 585	54,2
1922	9 399	4 646 660	31 235	32	549	30 718	51,2
1923	8 983	4 378 984	28 230	41	512	27 759	44,9
1924	10 792	6 967 669	38 149	156	515	37 758	60,7
1925	13 062	8 808 969	47 560	186	497	47 215	75,4
1926	–	8 887 590	48 327	182	483	48 026	76,2

2 Die Biererzeugung der Hauptlander

Land	1913 1000 hl	1926 1000 hl	Land	1913 1000 hl	1926 1000 hl
Deutsches Reich	67 362	48 327	Schweiz	3 021	2 035
Großbritannien	60 667	32 932	Niederlande	1 800	1 970
Belgien	16 000	17 263	Polen	–	1 666
Frankreich .	16 066	13 496	Japan	354	1 600
Tschechoslowakei	–	9 713	Brasilien	–	1 450
Verein. Staaten von Amerika	76 659	6 840	Italien	763	1 219
Deutsch-Osterreich	–	5 442	Rumanien	349	1 003
Rußland	–	2 500	Jugoslawien	–	900
Schweden	2 834	2 363	Norwegen	500	667
Danemark	2 466	2 258	Spanien	–	540
			Ungarn	–	505

3 Die Bierausfuhr und Biereinfuhr der Hauptlander

Land	Biereinfuhr 1912 1000 hl	Biereinfuhr 1925 1000 hl	Biereinfuhr 1926 1000 hl	Bierausfuhr 1912 1000 hl	Bierausfuhr 1925 1000 hl	Bierausfuhr 1926 1000 hl
Deutsches Reich .	789,0	431,4	476,9	403,0	187,3	168,3
Großbritannien	1099,0	474,0	461,3	108,5	2648,9	2415,7
Tschechoslowakei	—	154,0	227,5	—	236,8	221,9
Niederlande	87,8	104,7	120,5	46,9	14,2	17,8

Uber den Bierkonsum pro Kopf der Bevolkerung liegen leider keine neueren Angaben vor. Auf Grund der Statistik des englischen Handelsministeriums betrug er im Durchschnitt der Jahre 1885–1909.

In Belgien	198 *l*	In der Schweiz	57 *l*
„ England	132 „	„ Schweden	43 „
Im Deutschen Reich	111 „	„ Frankreich	28 „
In Danemark	91 „	„ Rußland	4 „
In den Vereinigten Staaten von Amerika	60 „	„ Italien	0,8 „

Die Bedeutung der Brauindustrie im deutschen Wirtschaftsleben

Wurden zu Beginn des 19 Jahrhunderts in den deutschen Landen nur 6 bis 8 Million. *hl* Bier gebraut, so war diese Ziffer im Jahre 1840 schon auf schatzungsweise 22,7 Million *hl* gestiegen, und vor dem Kriege belief sich die Biererzeugung im Deutschen Reiche auf rund 70 Million *hl* im Gesamtwerte von weit uber 1 Milliarde M Nach dem Kriege hat die deutsche Bierproduktion diese Höhe nicht wieder erreichen konnen, 1926 betrug die Menge des in deutschen Brauereien erzeugten Bieres noch nicht ganz 50 Million *hl* In den Brauereien ist ein Kapital von nahezu 2,5 Milliarden RM investiert. An Rohstoffen verbrauchen die deutschen Brauereien jahrlich etwa 12 Million. *dz* Gerste, 115 000 *dz* Hopfen und 60 000 *dz* Zucker Davon liefert die deutsche Landwirtschaft etwa 10 Million. *dz* Gerste und etwa 50 000 *dz* Hopfen, hierfur erhalt die deutsche Landwirtschaft die betrachtliche Summe von 460–470 Million RM Außerdem kommen der deutschen Landwirtschaft zum großen Teil auch die Ausgaben der Brauereien fur Pferde und Futtermittel zugute, deren Gegenwert zahlenmaßig schwer abzuschatzen ist. Gerade im Zeichen des zunehmenden Automobilverkehrs ist jedoch diese Unterstutzung der heimischen Gestute besonders wertvoll Dagegen gibt die Brauerei an die Landwirtschaft fur etwa 3 Million. RM Malzkeime und fur etwa 40 Million RM. Treber als Futtermittel wieder ab Kein anderer Erwerbszweig weist deshalb in seinen jahrlichen Ausgaben so hohe Wertbeziehungen zur heimischen Landwirtschaft als Abnehmer auf wie die Brauerei Aber auch die Industrie hat an der Brauerei ein hervorragend lohnendes Absatzgebiet Fur maschinelle Anlagen wendet die deutsche Brauindustrie jahrlich uber 120 Million RM auf, außerdem fur Flaschen, Gebinde und Brennmaterialien, Transportmittel u s. w etwa 50 Million RM Fur rund 100 000 Arbeitnehmer werden an Lohnen und Gehaltern jahrlich 210 Million. RM gezahlt Fur Versicherungen bringt das Braugewerbe rund 11 Million RM, an Umsatz-, Korperschaft-, Einkommen-, Gewerbe- und sonstigen Staats- und Gemeindesteuern etwa 150 Million RM auf. Vor allem aber rechnen auch Staat und Gemeinden mit dem Braugewerbe als einer der besten und ergiebigsten Steuerquellen hinsichtlich der von ihm zu entrichtenden Abgabe von dem gebrauten Bier, an Biersteuer erhebt das Reich jahrlich etwa 350 Million. RM, und die Gemeinden lassen sich an Kommunalbiersteuer etwa 100 Million RM zahlen

Literatur: ARNOLD, Origin and History of Beer and Brewing Chicago 1911 – BAU, Bierbrauerei. Leipzig 1911. – Bier und Bierbereitung bei den Volkern der Urzeit I–III Veroffentlichungen der GESELLSCHAFT FUR DIE GESCHICHTE UND BIBLIOGRAPHIE DES BRAUWESENS Berlin 1926–1928. – CASPARY, Die Wirkungen des Krieges auf die deutsche Brauindustrie Stuttgart 1927 – DELBRUCK-STRUVE, Beitrage zur Geschichte des Biers und der Brauerei Berlin 1903 – HAYDUCK, Illustriertes Brauerei-Lexikon 2 Aufl, Berlin 1925 – KIRMSE, Statistisches Taschenbuch fur Brauer und Brauereiinteressenten Berlin 1914 – KOPPE-FLEMINGER, Biersteuerrecht 3 Aufl. Berlin 1927 – SCHMÖLDERS, Prohibition im Norden Berlin 1926 – STRUVE, Bierbrauerei und Bierbesteuerung in den Hauptkulturlandern Berlin 1909 – ZAPF-SIEGERT, Kommentar zum Biersteuergesetz 2 Aufl Munchen 1926/27 Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt fur Brauerei in Berlin (V L B) – Tageszeitung fur Brauerei Berlin *W Windisch*

Bilival (CH BOEHRINGER SOHN, Hamburg), Cholsaures Natrium-Lecithin, gelbes wasserlosliches, bitter schmeckendes Pulver Choleretícum *Dohrn*

Bimsstein ist eine sehr porose schaumige Modifikation glasiger, vulkanischer Gesteine. Er gehort zum großeren Teil zu den sauren Trachyten und ist eine Strukturvarietat des Quarztrachyts, doch gibt es, wenn auch selten, auch basische Bimssteine Er enthalt etwa 55–74% Kieselsaure, 5–15% Alkalien, 20% und mehr Al_2O_3 und Fe_2O_3 und 1–2% Wasser. Der Struktur nach gehort er zur Klasse der vulkanischen Glaser, zu welchen auch Obsidian, Perlit, Pechstein gehoren Er ist in seinem Vorkommen an tatige oder erloschene Vulkane gebunden. Die rundlichen Blasenraume der schaumigen Bimssteinarten und die lang ausgezogenen, parallel angeordneten Hohlraume, welche die Faserung und den seidenartigen Glanz anderer Bimssteinsorten bedingen, ruhren von der starken Gas- oder Dampfentwicklung innerhalb der noch flussigen Glasmasse her. Da die eingeschlossenen Blasenräume die Glasmasse an Volumen übertreffen, so schwimmt der Bimsstein auf Wasser, wahrend er in gepulvertem Zustande untersinkt, da sein *spez Gew* 2,3–2,5 betragt Bimsstein dient als Polier- und Schleifmittel (s d.), wobei er entweder in Pulverform oder in ganzen Stücken benutzt wird. Bimssteinpulver wird den sog Bimssteinseifen zugesetzt, dient ferner in der Zündwarenindustrie (s. d.), zur Herstellung

von Kunststeinen (s. d.), Metallputzmitteln (s. d.), Schleifpapier. Auf seine Verwendung als Trager für Katalysatoren (s. Kontaktmassen) sei hingewiesen. *Ullmann*

Bindemittel s. Kitte und Klebemittel, Malfarben, Mortel

Biocitin (BIOCITINFABRIK G. m. b H., Berlin) ist ein Gemisch aus Magermilchpulver mit Lecithin und Lecithalbumin; Gesamtlecithingehalt etwa 10%. Wird durch Extraktion von Eidotter mit Essigester gewonnen und soll nach Verjagen des Extraktionsmittels als pulverformiges, cholesterinfreies Präparat mit 35–40% Lecithingehalt hinterbleiben. Kraftigungsmittel. *Dohrn.*

Biolase (*Kalle*) ist ein Fermentpräparat, das ebenso wie das ältere Präparat Rapidase die von gewissen Bakterien der „Subtilis"- und „Mesentericus"-Gruppen gebildeten Enzyme, insbesondere Amylase, enthalt. Die Enzyme werden durch Züchtung der Bakterien unter besonderen Kulturbedingungen erhalten, die von BOIDIN und EFFRONT aufgefunden und in den *D. R. P.* 320 571 und 320 572, vgl. auch *F P* 471 546, eingehend beschrieben sind. Das technische Produkt (Biolase fl. C[3]) kommt als dunkelbraune, schwach alkalische Flüssigkeit und als Pulver (Biolase N extra in Pulver) in den Handel, wobei für die Pulverware die Enzyme aus der Lösung ausgefallt oder auch durch Eindampfen im Vakuum gewonnen werden.

Die Biolase baut Stärke zu Dextrin und Zucker, insbesondere Glucose ab, wobei die relativen Mengen der Abbauprodukte von den Reaktionsbedingungen abhängen. Von der Malzamylase unterscheidet sie sich durch größere Reaktionsgeschwindigkeit, von der Pankreasamylase durch größere Haltbarkeit, gegen hohere Temperaturen ist sie widerstandsfahiger als beide. Ein die Cellulose hydrolysierendes Enzym ist in der Biolase nicht enthalten.

Verwendung findet die Biolase hauptsächlich zum Entschlichten von Baumwoll-, Leinen- und Wollwaren und in der Textildruckerei (*D. R. P.* 349 655 von A BOIDIN und J. EFFRONT) Je nach dem Material, das zur Entschlichtung vorliegt, werden Lösungen verwendet, die 0,25–1 *g* Biolase N extra in 1 *l* Flotte (oder 0,2 bis 1% vom Gewicht der Ware) enthalten. Das Optimum an Wirksamkeit entwickelt Biolase im Entschlichtungsprozeß bei 50–55°, doch kann die Temperatur den Besonderheiten des Textilguts angepaßt und zwischen 15° und 90° gehalten werden.

Gewinnung und Verwendung dieser Enzyme wurden von BOIDIN und EFFRONT aufgefunden und das Produkt zuerst von der SOCIÉTÉ RAPIDASE in Sêclin unter der Bezeichnung Rapidase in den Handel gebracht. In Deutschland wird das gleiche Praparat als Biolase von *Kalle* hergestellt

Literatur: BOIDIN und EFFRONT, *D R. P* 320 571/2, 349 655 – J EFFRONT, *Compt rend Acad Sciences* **164**, 415 [1917] – *Melliands Textilber* **1924**, 815, **1925** 184, **1927**, 790 – BLAU, Textilmarkt Possneck **1925**, Nr 1/2 – *Ztschr f ges Textilind* **1925**, 28 – A BOIDIN, 6 Congres de Chimie Industrielle 1926 sur l'Utilisation dans l'Industrie textile des diastases d'origines diverses et sur l'essai de ces divers produits, s auch *Chim et Ind* **1927**, Sondernummer 451 – PRINGSHEIM und SCHAPIRO, Uber den fermentativen Abbau der Starke durch Biolase *B* **59**, 996 u f [1926] – HAILFR und HOHMANN, Untersuchungen uber die Wirkung von Starkeaufschlußmitteln *Melliands Textilber* **1926**, 239 – NOPITSCH, Studien uber Schlichten und Entschlichten. *Melliands Textilber* **1926**, 528 u f, **1927**, 169 u f – HESSE, Untersuchung von Starkeaufschließungsmitteln *Melliands Textilber* **1926**, 689 u f – HALLER, Untersuchungen uber die Wirkung von Starkeaufschließungsmitteln *Melliands Textilber* **1927**, 166 - HALLER, HACKL und FRANKFURT, Erfahrungen uber die jodometrische Wertbestimmung von enzymatischen Entschlichtungsmitteln *Melliands Textilber* **1928**, 309 – A HESSE, Fermente in der Textilindustrie in Oppenheimers Technologie der Fermente, Leipzig 1929 *Ullmann*

Biomalz (GEBR. PATERMANN, Teltow-Berlin) ist ein mit Hypophosphiten versetzter, mit Wasser auf dicke Sirupkonsistenz gebrachter Malzextrakt. *Zernik*

Bioson (BIOSONWERK, Bensheim) enthält Casein, dem 0,24% Eisen in organisch gebundener Form, 6,5% Eigelbpulver und als Geschmackscorrigens Kakaopulver oder Fleischextrakt zugesetzt sind. Nahrpraparat von angenehmem Geschmack *Zernik*

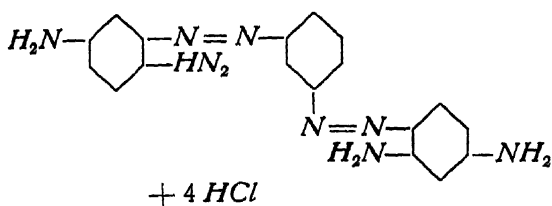
Biox-Sauerstoffbad (M. ELB, Dresden) enthalt Natriumperborat und als Katalysator Fibrin (*D R P.* 237 814) *Zernik.*

Biox-Zahnpasta (MAX ELB, G.m.b.H, Dresden) enthält Seife und Natriumperborat. *Zernik*

Biphenyl s. Diphenyl.

Birotation. Manche Substanzen zeigen in Lösung ein mit der Zeit veränderliches Drehungsvermögen für polarisiertes Licht. Z. B. ist für d-Glucose in Wasser die „Anfangsdrehung" nach 3,5′ $[\alpha]$ D_{20} 105,2, die Enddrehung nach 6^h 52,49 Diese Erscheinung, welche auch bei anderen Zuckerarten auftritt, wird als Birotation bezeichnet. Sie rührt daher, daß die anfänglich vorhandene α-Form des Zuckers sich allmählich in eine β-Form umwandelt, welche ein anderes Drehungsvermögen besitzt. *K Arndt*

Bismarckbraun FR extra (*I. G*), G (*Ciba, I. G.*), 1863 von MARTIUS hergestellter basischer (ältester) Disazofarbstoff aus m-Phenylendiamin und 2 *Mol.* m-Phenylendiamin neben kleinen Mengen des Azofarbstoffs aus m-Phenylendiamin und 1 *Mol.* m-Phenylendiamin und anderer Basen.

H_2N–C_6H_3(–HN_2)–N=N–C_6H_4–N=N–C_6H_3(H_2N)–NH_2 + 4 HCl

250 Tl. m-Dinitrobenzol werden in 1000 Tl Wasser mit 35 Tl Salzsaure und Eisen reduziert, bis das zunachst gebildete Nitranilin verschwunden ist. Hierauf wird gefiltert und in die auf 5000 Tl gestellte Losung eine Auflosung von 42,5 Tl Natriumnitrit ($^2/_3$ *Mol.*) und 127,5 Tl Salzsaure in 10facher Verdunnung einfließen gelassen Darauf wird ausgesalzen, umgelost und nochmals ausgesalzen (vgl. *Fierz*, Farbenchemie 124)

Schwarzbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Billige, mäßig echte, rötliche Braun auf tannierter Baumwolle, deren Echtheit durch Nachkupfern und Nachchromen erhöht wird. Durch Nachbehandeln mit p-Nitrodiazobenzol entsteht das echte Parabraun G. Wolle, Seide und Leder werden im neutralen Bade gefärbt.

Die Marke R (*Ciba, I. G*), 2 R (*I. G.*), 1878 von GRIESS hergestellt, entsteht aus m-Toluylendiamin und hat ähnliche Eigenschaften. *Ristenpart.*

Bismogenol (TOSSE & Co., Hamburg) ist eine 10%ige Olsuspension von Bismuthum subsalicylicum mit 60% Wismut. Bei Lues, 1 cm^3 = 0,05 *g Bi* *Dohrn*

Bismolan-Suppositorien (VIAL & UHLMANN, Frankfurt a. M.), gegen Hämorrhoiden, sollen enthalten je 0,1 *g* Wismutoxychlorid, 0,15 *g* Zinkoxyd, 0,005 *g* Suprareninlösung 1‰ig, 0,05 *g* Eucain, 0,05 *g* Menthol, 0,5 *g* Lanolin, umgeben von einer Hülle aus Hartparaffin *Zernik*

Bismoluol (G. RICHTER, Budapest) stellt eine 10%ige Olsuspension von Dikaliumbismutyltartrat dar *Dohrn*

Bismophanol (*Riedel*) ist das Wismutsalz der 2-Phenylchinolincarbonsaure und wird nach *D R.P* 411 051 nach bekannter Methode oder in Gegenwart aliphatischer Hydroxylverbindungen, wie Glycerin oder Mannit, hergestellt In letztem Falle entsteht ein tertiäres Wismutsalz, falls nur die dazu erforderliche Menge einer Wismutverbindung angewendet wird Im Handel ist eine 10%ige Suspension zur luetischen Behandlung. *Dohrn*

Bismutose (*I G*), eine Wismuteiweißverbindung mit etwa 22% *Bi* und 66% Eiweiß, ein weißes, voluminöses, in Wasser und Alkohol unlosliches, in Alkalien losliches Pulver, wird nach *D R P.* 117 269 erhalten durch Umsetzen von wässeriger Eiweißlösung mit einer Losung von Wismutnitrat in *konz* Chlornatriumlösung. Resistent gegen die Magensalzsäure, vermag Bismutose die Salzsaure zu binden Wird vom Darm zu Wismutoxydul reduziert, daher Schwarzfärbung des Stuhles Bei Magen-Darm-Erkrankungen. *Dohrn*

Bisulfat ist die abgekürzte Bezeichnung für Natriumbisulfat, s d unter Natriumverbindungen.

Bisulfit s Sulfite unter Schwefeldioxyd.

Bisuspen (*Heyden*) ist eine Suspension von basischem Wismutsalicylat in Öl. 1 $cm^3 = 0{,}06\ g\ Bi$. [Dohrn

Bittermandelöl s. Benzaldehyd, Bd. II, 206, und Riechstoffe.

Bittersalz ist wasserhaltiges Magnesiumsulfat, s. Magnesium|verbindungen.

Bitumen s Asphalt, Bd I, 639.

Blättchenpulver s rauchloses Pulver unter Explosivstoffe.

Blattgrün s Farbstoffe, pflanzliche.

Blattmetalle sind äußerst dünne Blattchen aus Gold, Silber, Aluminium, Kupfer, Zinn oder Messing. Die aus den Edelmetallen hergestellten Blattchen heißen echte Blattmetalle zum Unterschied von den unechten Blattmetallen.

Für die Herstellung der echten Blattmetalle, insbesondere des echten Blattgoldes, dient hochkarätiges Gold, das mit bestimmten Mengen Silber und Kupfer legiert wird, u. zw. werden die höchstkarätigen Blattgoldsorten zum Vergolden von solchen Gegenständen benutzt, die der freien Luft ausgesetzt sind, wie z B. Kirchenkuppeln, Kirchentürme, Glasschilder, während die Sorten von geringerem Feingehalt hauptsachlich für Buchbinderzwecke und für Innendekoration benutzt werden. Der Feingehalt der gebräuchlichsten Sorten ist aus nebenstehender Tabelle ersichtlich.

Bezeichnung des Goldes	Tausendteile		
	Gold	Silber	Kupfer
Reines Scheidegold .	990	5	5
Dukatengold .	975	15	10
" hell	975	20	5
" 23karatig	950	30	20
Rotgold	950	–	50
Orangegold, extra fein	940	30	30
" " dunkel	925	35	40
"	920	45	35
Lichtgelb	910	20	70
Orangegold, hell	880	25	95
Citrongold, dunkel	750	15	235
"	700	20	280
" hell	600	30	370
Grungold, dunkel	570	30	400
" "	540	30	430
"	450	–	550
" hell	400	–	600
" "	350	–	650
" "	300	–	700

Zur Herstellung der Legierung wird gewöhnlich von 24karatigem Scheidegold, sog. Dukatengold, ausgegangen. Dieses wird in einem mit Gebläse erhitzten Muffelofen in einem Tiegel unter Zusatz von Kupfer und Silber eingeschmolzen und die flüssige Legierung dann in Barren oder Stengel gegossen (sog. Zain, s auch Bronzefarben). Der Zain wird zerkleinert und nochmals umgeschmolzen. Hierauf wird er ausgeschmiedet, in Holzkohlen ausgeglüht und gewalzt, was 3–4mal wiederholt wird, bis schließlich ein Band von 0,2–0,3 *mm* Dicke entsteht Dieses Band wird in quadratische Blätter geschnitten, welche zu je 400–600 Stück in die Quetschform aus Montgolfierpapier gefüllt werden Die Quetschform wird nun mittels eines Hammers geschlagen Das ausgeschlagene, sog Quetschgold wird geviertelt und die so erhaltenen Blattchen dann in Goldschlagerhäutchen weiter geschlagen[1]. Von diesen Goldschlagerhäutchen bilden 1200–1250 die sog. Form, zwischen die das zu bearbeitende Blattgold eingelegt wird Hierauf wird das Ganze mit Pergamentband umwickelt und mit dem Hammer so lange von Hand geschlagen, bis das Metall die Große des Hautchens (der Form) erreicht hat. Nachdem nun die vorstehenden Kanten (Schabin) des Metalls abgeschabt sind, werden die feinen

[1] Die Goldschlagerhaut wird aus den Uberzugen des Blinddarms des Rindes, der 70–80 *cm* lang und 10–12 *cm* breit ist, hergestellt Neuerdings benutzt man hie und da auch besonders praparıertes Papier hierfur, sowie Cellulosehydrat (Cellophan) (*E P* 261 266, S Freund und B Stauffer, Nurnberg)

Goldblattchen aus der Form herausgenommen, abermals geviertelt und in der sog. englischen Form, die eine Größe von 13×13 *cm* hat, während 4—5^h erst mit einem leichten, dann mit einem schwereren und schließlich mit einem 20pfündigen Hammer von Hand ausgeschlagen, wobei eine Verdünnung des Blattgoldes bis auf 0,0001 *mm* erreicht wird.

Das so hergestellte Blattgold wird mittels einer Holzstange aus der Form herausgenommen, auf ein Kissen gelegt und dort quadratisch beschnitten, worauf es in ein Büchlein aus Seidenpapier eingelegt wird.

Es wiegen z. B. 1000 Blatt Orangegold, quadratisch, bei einer Seitenlange von.

55	60	70	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125 *mm*
4,4	5,6	7,9	9,6	10,6	12,1	13,6	14,7	16,2	17,6	19,8	22,4	26,4 *g*

Auf dieselbe Art und Weise wird Blattsilber, Blattzinn und Blattaluminium und das sog. unechte Blattgold (Kupfer-Zink-Legierung) in einer Dicke von ungefähr 0,002 *mm* hergestellt. Nachstehend Angaben über die Zusammensetzung verschiedener unechter Blattmetalle.

	Cu	*Zn*	*Sn*	*Pb*	*Ni*	*Fe*
Blattgold, unechtes; Goldschaum (Messingart)	77	23	—	—	—	—
	85	15	—	—	—	—
Blattsilber, unechtes	—	10	90	—	—	—
Blattzinn, unechtes						
Stanniol	0,95	—	96,21	2,41	0,30	—
Spiegelfolie	2,16	0,08	97,60	0,04	—	0,11

In neuester Zeit hat man auch versucht, an Stelle der Handarbeit beim Schlagen der Lote mechanisch angetriebene Hämmer zu benutzen; insbesondere ist der sog. Federhammer von WALTER und die Schlagmaschine der METALLPAPIER-, BRONZEFARBEN- UND BLATTMETALL-WERKE VORM. LEO HÄHNLE, München, *D. R. P.* 152828, die durch Druckluft getrieben wird, bei genannter Firma in Anwendung.

Blattmetalle dienen zum Überziehen von Gegenständen und für lithographische Zwecke.

Die Herstellung der echten und unechten Blattmetalle ist hauptsächlich eine Hausindustrie und wird besonders in Bayern, u zw. in Mittelfranken, speziell in Fürth, Nürnberg und Schwabach betrieben.

Literatur: Die Herstellung des Blattmetalls in Altertum und Neuzeit von WILHELM THEOBALD, Glasers Annalen fur Gewerbe und Bauwesen, 1912 *F Ullmann*

Blau (*I. G.*), in verschiedenen Marken, 1862 von NICHOLSON aufgefundener basischer Triphenylmethanfarbstoff, als krystallinisch graugrunes Chlorid, seltener als Sulfat oder Acetat des phenylierten p-Rosanilins und Rosanilins im Handel. Fuchsin- oder Rosanilinbase wird mit überschüssigem Anilin und Benzoesaure bei 180° erhitzt. Je vollständiger die Phenylierung bis zum Triphenylrosanilin geht, umso weniger Rotstich zeigt das erhaltene Blau, umso reiner erscheint es auch bei künstlicher Beleuchtung Dem gleichen Zwecke dient auch die Verwendung eines moglichst toluidinfreien Anilins

$C_6H_5 \cdot NH-$ … $=NH \cdot HCl$, $-CH_3$ … $NH \cdot C_6H_5$

25 *kg* Rosanilinbase werden mit 300 *kg* Anilin und 3 *kg* Benzoesaure in einem eisernen Kessel mit Ruhrwerk 8—9^h erhitzt, bis eine Probe beim Vergleich mit einem Typ den gewunschten Ton erreicht hat Aus der Menge des ubergegangenen Anilins berechnet man die zur Neutralisation des noch ubrigen Anilins und der Blaubase erforderliche Menge Salzsaure, filtert das gebildete Chlorhydrat des Farbstoffs ab, wascht und trocknet bei 60° auf Blechen Man erhalt so 34—35 *kg* reines Blau nebst 2—4 *kg* Blau aus den Waschwassern an Stelle der theoretischen Gesamtausbeute von 44,3 *kg*

Das in Wasser unlösliche Pulver lost sich in Alkohol, das Acetat am leichtesten In alkoholischer Losung wird es dem Farbebad für Seide zugegeben, ferner dient es für Spritlacke sowie zum Farben von Papier in der Masse als Sulfat Seine Hauptverwendung aber ist die zur Herstellung der entsprechenden wasserloslichen

Sulfosäuren für Alkaliblau und Wasserblau, die dann jeweils den gleichen Ton zeigen wie die als Ausgangsmaterial dienenden Blau. Die Marken BSJ, BSW neu und BTS 4BG sind Wasserblau, s. Bavariablau, ebenso Blau CIII (*Ciba*).

Blau 1900 (*Durand*), 1898 von DE LA HARPE und VAUCHER hergestellter beizenziehender Oxazinfarbstoff, entstanden durch Reduktion von Gallocyaninfarbstoffen. *D. R. P.* 108 550 (*Friedländer* 5, 338). Gern verwendet in der Kattundruckerei als licht-, wasch- und chlorechtes rötliches Blau. Man druckt mit Chromacetat, dämpft 4—5′ und nimmt durch sodaalkalisches Bichromat. Hydrosulfitbeständig, daher als Buntätzfarbe zu drucken.

Leukofarbstoff: R_2N—, O, OH, —OH, NH, CO NH$_2$, HCl

Blau BES, BWS, ORS (*Geigy*), sind verschiedene Wasserblau, vgl. Bavariablau. *Ristenpart.*

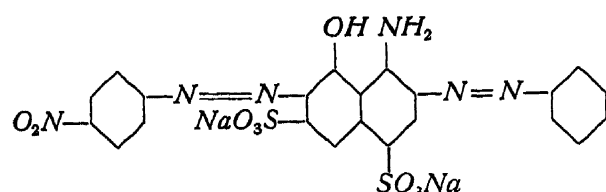
Blaubase Ciba I, s. Cibanaphthol RP.

Blauentwickler s. Druckerei und Färberei.

Blaugas s. Olgas.

Blauholz s. Farbstoffe, pflanzliche; über seine Verwendung s. Färberei.

Blausäure s. Cyanverbindungen.

Blauschwarz N (*I. G.*), 1896 von ELBEL und ROSENBERG hergestellter saurer Diazofarbstoff aus den Diazokomponenten p-Nitranilin und Anilin, die nacheinander an die Azokomponente 1-Amino-8-naphthol-4, 6-disulfosäure (K-Säure) gekuppelt werden. *D. R. P.* 108 266 (*Friedländer* 5, 505). Dunkelblaues Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Färbt in saurem Bad ein licht-, dekatur-, säure- und waschechtes Schwarz auf Wolle. *Ristenpart.*

O_2N—, —N═N—, NaO_3S—, OH NH$_2$, —N=N—, SO_3Na

Blauviolett 9201 (*I. G.*), ist ein eingestelltes Methylviolett. *Ristenpart.*

Blei, *Pb*, Atomgewicht 207,20, ist ein auf frischen Schnittflächen bläulichweißes Metall von vollkommenem Metallglanz, das aber an der Luft sehr bald blaugrau anläuft. Es besitzt eine sehr geringe Härte und ist das weichste der gewöhnlichen Schwermetalle. Auf diese Eigenschaft gründet sich zum Teil seine bequeme Verarbeitung. Es läßt sich sehr leicht mit dem Messer schneiden und mit dem Fingernagel ritzen, auf dem Papier gibt es einen grauen Strich. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird Blei härter und spröder, infolge der Beimengung von Oxyd. Die Härte des Bleis wird hauptsächlich durch Schwefel, Antimon und Arsen sowie durch Kupfer und Eisen, wenn dieses gleichzeitig mit Schwefel verbunden ist, hervorgerufen. Infolge seiner großen Dehnbarkeit läßt sich Blei zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen oder auswalzen und in erhitztem Zustande zu hohlen Zylindern pressen und zu Röhren ausziehen. Blei läßt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Zähigkeit und Festigkeit sind seiner Geschmeidigkeit nicht proportional, man kann daher aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen, ein 2 *mm* dicker Bleidraht reißt schon bei einer Belastung von 9 *kg*. Die Dichte des gegossenen Bleis ist umso höher, je reiner es ist, und gibt daher einen Anhaltspunkt für seine Weichheit. $D\,^{24}_{4}$ ist gegossen 11,341, gewalzt 11,346 bis 11,353, $D\,^{20}_{4}$ des destillierten Bleis 11,3415.

Blei schmilzt bei 327° und siedet im Vakuum des grünen Kathodenlichtes je nach der Steighöhe der Dämpfe bei 1140—1173°, Kp_{760} 1525°; Kp_{266} 1410°; Kp_{105} 1315°. Blei ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt.

	Silber	Blei
Leitungsvermögen für Wärme bei 12°	100	8,5
„ „ Elektrizität bei 12°	100	10,7

In trockner atmosphärischer Luft bleibt das Metall unverändert; an feuchter Luft oxydiert es sich sehr schnell, aber nur oberflächlich, so daß es auf die Dauer ziemlich widerstandsfähig ist. In reinem Wasser bildet es unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Hydroxyd, das in Wasser ein wenig löslich ist und daher das Blei nicht schützt. Wenn das Wasser aber, wie dies gewöhnlich der Fall ist, Kohlensäure und Sulfate enthält, so bilden sich die entsprechenden Bleisalze, die eine geringe Löslichkeit haben und eine festhaftende Schicht auf dem Blei bilden. Es lassen sich daher Bleiröhren ganz gut für gewöhnliches Gebrauchswasser, aber nicht für destilliertes Wasser verwenden. Wird Blei bei Luftzutritt auf Rotglut erhitzt, so verwandelt es sich in Bleioxyd, welches bei längerem Erhitzen auf eine 300° nicht übersteigende Temperatur in Mennige, Pb_3O_4, übergeht In Stückform oder in dichten Massen wird Blei von Salzsäure und kalter Schwefelsäure nicht angegriffen, dagegen greift heiße Schwefelsäure das Blei an. Der Grad der Korrosion hängt von der Konzentration und der Temperatur der Säure ab. Als bestes Losungsmittel für Blei verwendet man etwas verdünnte erwärmte Salpetersäure, welche aber keine Schwefel- oder Salzsäure enthalten darf. Bemerkt sei noch, daß Blei auch durch Flußsäure angegriffen wird; doch ist die Korrosion des Bleis durch Flußsäure infolge von Fluorid-Deckschichtbildung nur gering. Flußsäure läßt sich daher in Bleigefäßen aufbewahren.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Handelsbleis sind Antimon, Kupfer, Wismut, Eisen, Silber, Zink, Nickel, Cadmium, Arsen, Kobalt, Mangan und Schwefel. Antimon, Arsen, Kupfer und Zink beeinträchtigen die Weichheit des Bleis, wenn sie ihm in betrachtlicher Menge beigemischt sind. Antimon und Arsen machen das Blei spröder, härter und leichter schmelzend. In ähnlicher Weise wie durch Antimon und Arsen wird die Weichheit des Bleis auch durch Schwefelmetalle beeinträchtigt. 0,2% Antimon haben nach den Untersuchungen von LUNGE und SCHMID keinen schädlichen Einfluß auf die Korrosion des Bleis durch kalte Schwefelsäure, sie scheinen eher vorteilhaft zu wirken, dagegen wird Blei mit über 0,2% Antimon mehr als reines Blei angegriffen, und es wächst dieser schädliche Einfluß in starkem Grade mit steigender Temperatur. Ein Kupfergehalt des Bleis uber 0,0014% ist bei der Fabrikation von Bleiweiß und Flintglas zu vermeiden. Dagegen scheinen kleine Kupfergehalte bei anderen Verwendungen wenig zu schaden. Wismut in Mengen uber 0,0075% beeintrachtigt die Verwendung von Blei zur Bleiweißfabrikation. 0,1% Wismut sollen, wie ähnliche Gehalte an Antimon und Kupfer, das Blei gegen Korrosion durch kalte Schwefelsäure schützen. Großere Mengen, 0,1 bis 0,35%, machen das Blei harter, etwas krystallinisch und leichter schmelzbar. Dagegen soll die Walzbarkeit des Bleis durch größere Gehalte an Wismut bis zu 2% nicht beeintrachtigt werden. Die übrigen obengenannten Körper sind in den genugend raffinierten Bleisorten nur in so geringen Mengen vorhanden, daß sie nicht schädlich auf die Eigenschaften des Bleis einwirken

Geschichtliches Da das verbreitetste Bleierz, der Bleiglanz, das wichtigste Rohmaterial zur Darstellung des Silbers liefert und dieses seit den altesten Zeiten vielfache Verwendung fand, ist anzunehmen, daß auch das Blei zu den am fruhesten bekannten Metallen gehort, umsomehr, da der Bleiglanz einerseits durch seine auffalligen Eigenschaften und sein massenhaftes Vorkommen die Aufmerksamkeit der Menschen auf sich ziehen mußte, andererseits auch eine leichte Gewinnung des Bleis und Silbers gestattet Es ist daher nicht auffallend, daß bereits bei den altesten historischen Volkern, den Agyptern, Indern und Hebraern, eine Kenntnis des Bleis nachzuweisen ist, wenn man auch nicht außer acht lassen darf, daß dieses Metall sowohl hinsichtlich seiner Verwendung als auch des dadurch bedingten Wertes im ganzen Altertum eine verhaltnismaßig untergeordnete Rolle spielt In den Schriften des Alten Testaments wird das Blei als ein Teil der Beute erwahnt, die die Israeliten bei Besiegung der Midianiter machten; ferner wurden unter den Handelsartikeln der Phonizier verschiedene Metalle aufgezahlt, wovon die im Hebraischen als „Oseret“ und „Bedil“ besonders aufgefuhrten mit Blei und Zinn ubersetzt zu werden pflegen Auch in agyptischen Tributlisten und Beuteverzeichnissen wird das Blei aufgefuhrt Bei den Indern diente Blei zu Amuletten und in Gestalt von Gewichten zum Spannen der Faden beim Weben, zum Reinigen des Silbers und zur Darstellung von Mennige als Schminke Kleinasiatische Volker haben nach HERODOT das Blei beim Bruckenbau zur Befestigung von Eisen- und Bronzeklammern in den Quadern verwendet Der griechische Name fur Blei ist Molybos, auch Molybdos Unter den von den Griechen der Silber-

gewinnung wegen betriebenen Bleibergwerken waren die auf Rhodus, Cypern und namentlich in Laurion von Bedeutung. Aus ihnen bezog der athenische Staat in seiner Blutezeit einen großen Teil seines Reichtums, und zeitweise waren 20 000 Sklaven in Laurion allein beschaftigt Die aus jener Zeit stammenden ausgedehnten Schlacken- und Waschruckstande-Halden, die zum Teil schon von den Romern behufs Silbergewinnung umgeschmolzen wurden, sind in neuerer Zeit das Objekt einer großen industriellen Unternehmung, der im Jahre 1865 errichteten Hutte zu Ergasteria, geworden Die Schlacken aus der griechischen Zeit sollen 6 - 12% Blei und 30 *g* Silber pro 1 *t*, die Waschabfalle $1^1/_2$ – 18% Blei enthalten Die wichtigste Bleiquelle der Romer war Spanien, wo schon vor den Romern von griechischen und phonizischen Kolonisten Bergbau betrieben wurde Aus alten Schriftstellern geht hervor, daß die in Baeza geborene Frau des HANNIBAL, HIMILCE, als Mitgift eine Blei- und Silbergrube einbrachte, welche noch heute unter dem Namen Palazuelos im Linares-Distrikt bekannt ist (Revista Minera, 1. Mai 1912). Die bergbaulichen Arbeiten der Romer hatten eine erstaunliche Ausdehnung und Tiefe, und das Vorhandensein derselben gilt noch heute als ein gunstiges Moment bei Beurteilung spanischer Grubenunternehmen. Auch im Distrikt von Cartagena und Mazarron sind ausgedehnte Baue der Romer nachgewiesen Außerdem erzeugte man nach PLINIUS großere Mengen Blei in Kantabrien (Asturien und Biscaya) sowie in Britannien, weniger in Gallien Zur Zeit des TITUS waren allein in den spanischen Bleigruben 40 000 Menschen beschaftigt. In Deutschland sind alte Bleiwerke im Lahn- und Siegtal und in der Eifel von den Romern betrieben worden. Es ist unter diesen Umstanden ganz naturlich, daß sich auch aus der Romerzeit zahlreiche und ausgedehnte Schlackenhalden erhalten haben, die zum großen Teil in neuer Zeit wieder umgeschmolzen wurden Daneben fand man auch andere Abfallprodukte romischer Hüttenbetriebe, wie Glatte, Ofenbruch u s w, ferner Reste alter Schmelzofen sowie auch mehr oder weniger silberhaltige Bleiblocke aus den verschiedensten Perioden der romischen Kaiserzeit. Bezuglich der Verwendung des Bleies im Altertum ist bekannt, daß man es zum Eingießen eiserner Klammern in Quadern, als Reifen um irdene Weinfasser, als Draht zum Festhalten der Haarlocken, als Senkblei und zu Schleuderkugeln benutzte, bei den Romern diente es hauptsachlich zu Bleirohren fur Wasserleitungen, in Gestalt dunner Platten zum Einritzen von Schriftzeichen mit Metallgriffeln, zu Marken fur den Eintritt in Versammlungen, Amuletten u. s. w Von den Bleipraparaten waren den Griechen und Romern namentlich die Bleiglatte, das Bleiweiß und die Mennige bekannt Von PLINIUS wird das Blei als Plumbum nigrum bezeichnet, im Gegensatz zum Zinn, welches bei ihm Plumbum candidum oder album heißt. Im Mittelalter wurde insbesondere in Deutschland, Bohmen und Ungarn ein ausgedehnter Bergbau auf Blei betrieben Der Harzer Bergbau wurde 968 eroffnet; der s Z so bluhende Freiberger Bergbau entstand um 1163. Von hier aus wurden auch die Gruben bei Schemnitz und Kremnitz in Ungarn aufgetan In Bohmen wurde der Blei- und Silbererzbergbau zu Přibram seit dem 13 Jahrhundert betrieben Der Bergbau zu Ems wurde 1158, derjenige zu Mechernich, Stolberg und Bensberg im 13 Jahrhundert eroffnet Der Tarnowitzer Bergbau datiert von 1526. Frankreich, Belgien und die Vereinigten Staaten sind erst im 19 Jahrhundert in die Reihe der bleiproduzierenden Lander eingetreten Der große Aufschwung des Bleihuttenwesens in den Vereinigten Staaten begann mit der Entdeckung der Blei-Silbererz-Lager zu Eureca in Nevada im Jahre 1869, worauf 1874 die Auffindung der Lager von Leadville in Colorado folgte Zu den jüngsten großen Unternehmungen des Bleierzbergbaues gehoren die Broken-Hill-Gruben in Neusudwales Die im Altertum, wie oben erwahnt, beschrankte Verwendung des Bleis dehnte sich im Laufe der Zeit mehr und mehr aus Die Alchemisten benutzten es vielfach, ferner diente es zum Einfassen der Glasfenster im Mittelalter und insbesondere nach Erfindung der Buchdruckerkunst und des Schießpulvers zur Herstellung von Lettern und Geschossen Vom 13 Jahrhundert an wird auch die Verwendung der Bleiglasur in der Topferei erwahnt Verhaltnismaßig neueren Datums ist die Verwendung von Blei und Bleipraparaten in der Farberei, der Firnisfabrikation, der Fabrikation von Krystall- und Flintglas sowie insbesondere in der chemischen Industrie

Vorkommen. Das für die Bleigewinnung wichtigste Erz ist der Bleiglanz, *PbS*, welchen zuweilen Weißbleierz, Pyromorphit und Bleivitriol begleiten Er enthalt theoretisch 86,57% Blei und 13,43% Schwefel und ist fast immer silberhaltig Das Silber ist entweder in isomorpher Mischung als Schwefelsilber oder in Gestalt fein eingesprengter Silbererze vorhanden Fur die mechanische Aufbereitung des Bleiglanzes ist der Umstand von Bedeutung, daß die beigemengten Silbererze leichter fortgespult werden als dieser, wahrend das isomorphe Schwefelsilber mit dem letzteren vereinigt bleibt. Zur Prüfung behandelt man das fein gepulverte Erz mit Cyankaliumlosung, welches isomorphes Schwefelsilber nicht angreift, aus beigemengten Silbererzen aber das Silber ganz oder großtenteils auszieht. Der Silbergehalt des Bleiglanzes schwankt gewohnlich zwischen 0,01 – 0,03%, steigt jedoch bis 0,5%, selten bis 1% Doch kommen auch Fälle von uber 1% vor Viele Bleiglanze enthalten auch Spuren von Gold

Das Weißbleierz oder Cerussit, $PbCO_3$, enthalt rein 77,52% Blei. Es ist ein Zersetzungsprodukt des Bleiglanzes und findet sich daher im Ausgehenden von Bleierzlagerstatten Ein Gemenge desselben mit Kalk, Ton, Eisenoxyd u. s w heißt Bleierde Ein durch Einmengung von kohligen Substanzen schwarz gefärbtes Bleicarbonat fuhrt den Namen Schwarzbleierz. Das Weißbleierz kommt zuweilen in

größeren Mengen vor, in welchen Fällen es fur sich oder gemeinschaftlich mit Bleiglanz verhüttet wird (Spanien, Laurion, Leadville).

Die Mineralien Bleivitriol, $PbSO_4$ mit 68,3% Blei Pyromorphit $PbCl_2 + 3(Pb_3P_2O_8)$, mit 69,5% Blei und Mimetesit, $PbCl_2 + 3(Pb_3As_2O_8)$, mit 76,2% Blei finden sich, wie das Weißbleierz, als Zersetzungsprodukte in den oberen Teufen von Bleiglanzlagerstätten, haben aber wegen ihrer geringen Verbreitung für das Bleihüttenwesen keine Bedeutung. Noch seltener sind die ubrigen bleihaltigen Mineralien wie Gelbbleierz, Rotbleierz u. s. w. Ein weit wichtigeres Material für die Bleigewinnung als die selteneren Mineralien bilden die Zwischenerzeugnisse und Abfalle des eigenen und fremder Betriebe, wie Stein, Schlacken, Glätte, Herd vom Silbertreiben, Abstrich, Raffinierkrätzen, Muffelrückstände u. s. w

Geologisches Vorkommen

Um die Ubersicht uber die zahlreichen Bleierzvorkommen etwas zu erleichtern, sind sie im nachfolgenden nach BECK unter verschiedene Gruppen nach geologischen Gesichtspunkten geordnet. Man unterscheidet demnach

1 *Kontaktmetamorphe Lagerstatten.* Unter dieser Bezeichnung sind bekanntlich die unter dem Einfluß des Kontaktmetamorphismus an der Grenze zwischen plutonischen Eruptivmassen und geschichteten Gesteinen innerhalb der letzteren gebildeten epigenetischen Erzlager und Erzstöcke zu verstehen. Zu den auf diese Weise entstandenen Silberbleierzlagern gehören diejenigen von Balia-Maden in Kleinasien, die schon zur Zeit des PERIKLES ausgebeutet wurden und neuerdings wiederum bedeutende Produktionen liefern. Ferner gehoren hierher die Lagerstatten von Sala in Schweden

2 *Erzgänge* Die Erzgange der Silberbleierzformation sind samtlich durch silberhaltigen Bleiglanz und Zinkblende charakterisiert, wahrend andere Erze, namentlich auch edle Silbererze, nur mehr untergeordnet mit einzubrechen pflegen. Nach dem jedesmaligen Vorwalten von Quarz, Carbonspaten oder Schwerspat als Gangart unterscheidet man folgende Gangtypen, die von HERDER zunachst fur das Freiberger Revier aufgestellt wurden, sich aber auch anderwarts in den verschiedensten Landern haben nachweisen lassen, so daß man ihnen eine allgemeine Bedeutung zuerkennen darf. Diese Typen sind *a)* die kiesige, *b)* die carbonspatige und *c)* die barytische Bleierzformation

a) Die kiesige Bleierzformation umfaßt Gange von vorwiegend Quarz mit silberhaltigem Bleiglanz, Zinkblende, Schwefelkies und Arsenkies Eines der wichtigsten Vorkommnisse dieser Art ist das altberuhmte Freiberger Revier, dessen Erzgänge, besonders diejenigen der fiskalischen Gruben Himmelfahrt und Himmelsfurst, in der Mehrzahl der genannten Formation angehoren Weiterhin ist in Deutschland die kiesige Bleiformation durch die Gange von Bensberg und Gladbach bei Köln sowie die allerdings nicht ganz typischen Gangzuge von Ems und Holzappel vertreten Ein typisches Beispiel der kiesigen Bleierzformation bieten die Erzgange von Kuttenberg in Bohmen, auf denen im 13 und 14 Jahrhundert ein bluhender Bergbau betrieben wurde Eine besondere Entwicklung hat die genannte Formation in Spanien erlangt, besonders bei Linares in der Provinz Jaen, sodann bei Horcajo in der Provinz Ciudad Real und bei Castuera im Distrikt von Badajoz Zu Linares ist der benachbarte, in besonderer Entwicklung begriffene Carolina-Distrikt zu rechnen, der augenblicklich die ergiebigste Bleierzquelle Spaniens bildet

b) Die carbonspatige Bleierzformation fuhrt als Gangarten Kalkspat, Braunspat, Manganspat, Eisenspat und Quarz, als Erze silberhaltigen Bleiglanz, silberhaltige Zinkblende, weniger haufig auch Schwefelkies, Markasit, Fahlerz, Weißguldigerz und edle Silbererze In Deutschland ist die genannte Formation durch einige Gange im Freiberger Revier (edle Bleierzformation), besonders aber durch die beruhmten Gange des Clausthaler Gebietes vertreten In der Tschechoslowakei gehoren hierher die Gange von Přibram, die nachweislich schon 1527 abgebaut wurden und auch in neuester Zeit wieder bedeutende Produktionen geliefert haben

An spanischen Vorkommen dieser Art sind die schon zur Romerzeit bearbeiteten Gange von Mazarron und Cartagena zu erwahnen Ein amerikanisches Beispiel fur die carbonspatige Bleierzformation sind die Gruben bei Rico im sudwestlichen Colorado Auch die in den Quarziten der Coeur d'Alène-Berge aufsetzenden Gange, deren Hauptgangart Eisenspat ist, gehoren hierher

c) Die barytische Bleierzformation umfaßt Gange von Schwerspat, Flußspat und Quarz oder Hornstein nebst Kalkspat Die Erze sind in erster Linie silberhaltiger Bleiglanz, Schwefelkies und Markasit, ferner Zinkblende, Kupferkies, Kupferfahlerz und mitunter auch edle Silbererze Dieser Formation angehorige Gangtypen finden sich im Freiberger Revier in der Gegend von Halsbrucke, in Frankreich im Grubengebiet von Pontgibaud, in Spanien im Gangrevier Hien de la Encina am Sudabhang der Sierra de Guadarrama sowie insbesondere auf der Insel Sardinien bei Iglesias, wo die Gruben des Granitgebietes von Arbus gegenwartig ziemlich bedeutende Produktionen liefern

3 *Epigenetische Erzlager* Unter den schichtigen Erzlagerstatten nimmt das wirtschaftlich außerordentlich wichtige Gebiet von Broken Hill in Neusudwales, das sich in verhaltnismaßig kurzer Zeit zu einem der bedeutendsten Faktoren auf dem Weltmarkt entwickelte, die erste Stelle ein Ein zweites bekanntes Vorkommen dieser Art sind die geologisch interessanten Knottenfloze auf dem Bleiberg der Meinertzhagener Bergwerksgesellschaft, die zwischen Call und Mechernich abgebaut werden

4 *Epigenetische Erzstocke* Erzlagerstatten dieser Art kommen in kalkigen Gesteinen der verschiedensten Formationen vor, und es sind in diese Klasse zahlreiche und zum Teil sehr bedeutende Vorkommen einzureihen In Deutschland fallen unter diesen Typus die Erzlager von Tarnowitz in Oberschlesien und diejenigen des Aachener Reviers, in Osterreich die beruhmten Lagerstatten von

Bleiberg in Kärnten Ferner gehören hierher die Erzlager im englischen Kohlenkalkgebirge in Derbyshyre, Northumberland, Durham, Cumberland und Westmoreland, sowie die weiteren europäischen Vorkommen bei Laurion, auf der Insel Thasos und bei Monteponi auf Sardinien, bei Mies in Unter-Kärnten In den Vereinigten Staaten sind in erster Linie die ökonomisch wie auch wissenschaftlich höchst wichtigen Lager des Mississippitales aufzuführen, zu denen unter anderen die Distrikte des Missouri- und Kansasgebietes mit den wichtigen Betriebsmittelpunkten Joplin und Galena gehören Weiterhin zählen zu den stockartigen Vorkommen die Silber- und Bleierzlager von Eureka in Nevada, diejenigen von Leadville und im Aspendistrikt, beide in Colorado, sowie auch die Silberbleierzlager der Ontario- und Daly-Gruben in Utah Endlich seien noch die mexikanischen Vorkommen von Mapimi und Sierra Mojada erwähnt. Letzteres enthält neben Bleicarbonaten auch Kupfer- und Zinkerze

Probieren der Bleierze. Die Bleiprobe auf trockenem Wege besteht in einem Verschmelzen des Probiergutes auf metallisches Blei, welches direkt gewogen wird. Sie ist im allgemeinen recht ungenau; selbst bei der besten Methode erhält man nach SCHIFFNER aus reinem Bleiglanz mit 86,6% Blei höchstens 85,5%, bei anderen Methoden und bei sehr unreinen Erzen bis 5% unter dem wirklichen Gehalt. Diese Mängel haben ihren Grund 1. in der Flüchtigkeit des Bleies, welche durch das Vorhandensein anderer leichtflüchtiger Körper (*As*, *Sb* und *Zn*) vermehrt wird, 2. in der Verschlackbarkeit des Bleies, insbesondere durch seine Neigung zur Steinbildung bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer und Schwefel bzw. Speisebildung bei Gegenwart von Arsen, 3 in der Anwesenheit von Substanzen im Erz, die sich mit dem Blei legieren, wie Gold, Silber, Eisen, Kupfer, Zink, Wismut, Arsen, Antimon. Es ist klar, daß die ersten beiden Ursachen eine Verringerung, die letzte eine Erhöhung des Ausbringens zur Folge haben. Indessen sind unter normalen Verhältnissen die Ergebnisse der Trockenprobe fast stets zu niedrig. Wenn die trocknen Proben trotz dieser Ungenauigkeit auf den meisten europäischen Hüttenwerken und im Erzhandel sehr häufig angewendet werden, so liegt dies daran, daß es bis vor wenigen Jahren an zuverlässigen nassen Methoden fehlte, auch im allgemeinen die nassen Proben umständlich und zeitraubend sind. Wenn diesem Mangel auch in jüngster Zeit abgeholfen ist und nasse Methoden in die Hüttenlaboratorien und auch in die Handelslaboratorien, besonders in Amerika, Eingang gefunden haben, so steht doch einer allgemeinen Einführung dieser Probierverfahren der Umstand im Wege, daß, wenn die Hütten auf die in der Natur der trockenen Probe begründeten Remedien verzichten sollen, ihnen in vielen Fällen ein Äquivalent durch eine Abänderung der Einkaufsformel geboten werden muß, umsomehr, da bei den armen Erzen, wo die größere Genauigkeit der nassen Methoden besonders ins Gewicht fällt, auch die Hüttenverluste am größten sind

Die Auswahl der Probierverfahren richtet sich darnach, ob das Blei in dem Probiergut im geschwefelten oder oxydierten Zustand vorkommt und, insbesondere im ersten Fall, ob viel oder wenig Erden und ob andere Schwefelmetalle vorhanden sind.

I. Trockene Bleiproben

1 Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder die belgische Probe ist unter allen trocknen Bleiproben die beste Sie eignet sich besonders für reiche, wenig verunreinigte Bleiglanze und wird, wie der Name sagt, in guß- oder schmiedeeisernen Tiegeln ausgeführt, wobei das Material des Tiegels selbst als Reagens dient Bei reinem Bleiglanz erhält man 1–2% zu wenig Das Ausbringen wird bei viel Erden oder viel Kieselsäure wegen Entstehung größerer Schlackenmengen schlechter, u zw sollen die Bleiverluste nach PERCY bei 10–90% $CaCO_3$ 1,8–7,9%, bei 10–90% SiO_2 1,2–3,4% betragen

Das Flußmittel soll Kohle enthalten, um jede Wiederoxydation des Bleies zu vermeiden und etwa gebildetes $PbSO_4$ zu PbS zu reduzieren Viel benutzte Flüsse sind nach SCHIFFNER

Zürnigscher Fluß	7 Tl calc. Soda	4 Tl Borax	1 Tl Weinstein
Freiberger Fluß .	4 „ „ „	2 „ „	1 „ „

Zur Ausführung trägt man in den in einem Windofen glühend gemachten Tiegel von 8–12 *cm* Höhe, 5–8 *cm* Weite zu 10–15 *mm* Wandstärke Erz und Beschickung 1 Tl (10–50 *g*) Erz und 2–2½ Tl Fluß in der Weise ein, daß zuerst etwas Fluß (etwa ⅓) eingeschüttet wird, darauf das Erz und obenauf der Rest des Flusses sowie Kochsalz als Decke Hierauf bedeckt man den Tiegel, bringt ihn in etwa 5′ zur hellen Rotglut, in der dann die Beschickung innerhalb weiterer 10′ zum ruhigen Fluß kommt Dann nimmt man den Tiegel heraus und gießt den Inhalt in einen angewärmten eisernen, mit Rötel oder Öl ausgestrichenen Einguß Noch heiß wird ausgeschlackt, da kalte Schlacke Wasser anzieht und sich schwer vom Blei trennt. Der Bleikönig wird mit heißem Wasser behandelt, breitgeschlagen,

abgebürstet, getrocknet und gewogen Zwei Proben von gleichem Erz sollen nicht über 1% Differenz ergeben Die Schlacke wird zuweilen nochmals mit etwas Fluß 10—12' lang geschmolzen und die etwa erhaltenen Bleikörner der Hauptmasse hinzugefügt Ein etwaiger Antimongehalt des Erzes geht bei dieser Probe (*Lunge-Berl* II, 662) nahezu quantitativ in den Bleikönig und kann dann bestimmt werden; er wird in vielen Fällen als Blei bezahlt.

2 Die Freiberger Bleiprobe Während die belgische Probe für reine, reiche Bleierze die besten Ergebnisse liefert, ist die Freiberger Bleiprobe für Erze mit mittleren Bleigehalten und für Schlacken am besten geeignet Sie wird in kleinen Tontiegeln oder Tuten, die in der Muffel erhitzt werden, ausgeführt Das Eisen wird in Form kurzer Drahtstückchen verwendet Als Flußmittel dient das übliche Gemenge von Pottasche und Mehl (2—3 Tl Pottasche auf 1 Tl Mehl) sowie etwas Borax, bei basischer Gangart kommt etwas Glaspulver hinzu Als Normalbeschickung bei der Freiberger Probe gibt SCHIFFNER auf 10 *g* Erz 20—30 *g* Fluß, 2,5—5,0 *g* Borax, 1,0—3,0 *g* Eisen, 0—4 *g* Glas und Kochsalzdecke an, auf letztere legt man meistens noch ein Stückchen Holzkohle Die Tute oder der Tiegel wird, mit einem alten Tutenfuß bedeckt, in die kalte oder nur ganz schwach erwärmte Muffel eingesetzt und sodann langsam angeheizt Sobald die Flammen von *CO* verschwunden sind, wird noch 30' sehr stark erhitzt, hierauf die Tute herausgenommen, leise geschwenkt und aufgestoßen, erkalten gelassen und zerschlagen. Eisen und Blei wird mit einem Hammer breitgeschlagen, wobei sich das Blei loslöst, ev wird es unter Zuhilfenahme eines Messers vom Blei getrennt Die Probe liefert 2—3% weniger Blei, als dem wirklichen Gehalt entspricht. Bei Kupfergehalten über 1% muß letzteres berücksichtigt werden, ebenso Antimon Wenn die Freiberger Probe zur Bestimmung des Bleies in bleiarmen Schlacken dienen soll, setzt man von vorneherein ein genau gewogenes Silberkorn zu, dessen Gewicht man von der erhaltenen Bleisilberlegierung wieder in Abzug bringt.

Nach dem amerikanischen Verfahren stellt man während des Schmelzens einen oder mehrere starke Eisennägel in die betreffenden Tiegel und zieht sie nach dem Herausnehmen der Tiegel aus der Muffel vorsichtig heraus.

Die Schwefelsäureprobe eignet sich am besten für Erze mit viel metallischen Verunreinigungen und mittleren oder niedrigen Bleigehalten Sie besteht in der Darstellung möglichst reinen Bleisulfates auf nassem Wege und einer Verschmelzung des Rückstandes mit der Beschickung der Freiberger Probe Als Gefäße verwendet man Tuten oder Harzer Bleitiegel Auch die belgische Probe kann mit dem Rückstand ausgeführt werden.

Schmelzen mit reinem Cyankalium Reinere Bleierze (geschwefelte und oxydische, möglichst frei von anderen Schwefelmetallen) können auch durch Schmelzen mit reinem Cyankalium im Porzellantiegel probiert werden, wozu man keinen Ofen braucht, es genügt die Temperatur der BERZELIUS-Spirituslampe 5 *g* Erz werden mit 15 *g* gepulvertem Cyankalium gemischt, eine Decke von Cyankalium gegeben und 10—15' geschmolzen Bei oxydischen Erzen und Hüttenprodukten nimmt man das 6fache der Einwage von Cyankalium

Reduktionsprobe Diese Probe ist für reine, oxydische, bleihaltige Substanzen, wie Bleiglätte, bleihaltigen Herd vom Abtreiben und Erze, wie Cerussit, Pyromorphit u s w, anwendbar, ausgenommen solche Materialien, die das Blei als Sulfat enthalten (Anglesit, Röstofenflugstaub u s w) In letzteren muß das Blei nach der belgischen oder Freiberger Probe bestimmt werden. Eine geeignete Beschickung für Glätte ist nach SCHIFFNER 25 *g* Glätte, 25 *g* Soda, 5 *g* Borax, 0,5 *g* Holzkohlenpulver, Kochsalzdecke

II. Gewichtsanalytische Bestimmungen.

Bestimmung des Bleies als Sulfat Man löst — MITTEILUNGEN DES CHEMIKER-FACHAUSSCHUSSES DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE, E V, Berlin, I, S. 22 — 1 *g* Erz in 10—15 *cm*³ HNO_3 (*D* 1,4), fügt verdünnte H_2SO_4 im Überschuß zu und dampft ein, bis reichlich weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen Man läßt erkalten, gibt zunächst etwas verdünnte H_2SO_4 (1+4), dann etwa 100 *cm*³ H_2O hinzu, kocht einmal auf und fügt nach dem Erkalten etwa $^1/_3$ des *Vol* Alkohol zu Der Zusatz von Alkohol erübrigt sich, wenn man zu der Lösung Ammonsulfat gibt. Man läßt absitzen und filtriert entweder durch einen GOOCH-Tiegel oder durch ein dichtes Filter Im ersteren Falle wäscht man zunächst mit kaltem schwefelsäurehaltigen Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknet bei 100° Im letzteren Falle wäscht man mit saurem ammoniumsulfathaltigen Wasser (1 *l* NH_3 und 2 *l* H_2SO_4 1 5 werden mit H_2O zu 15 *l* aufgefüllt), dann, um die letzten Reste H_2SO_4 vom Filter zu entfernen, mit Alkohol aus, bringt dasselbe, nachdem man es durch Abreiben von der Hauptmenge des Niederschlages befreit hat, in einen gewogenen Porzellantiegel und verascht vorsichtig Das etwa hierbei durch Reduktion des Bleisulfats entstandene Blei wird zunächst durch Erwärmen mit einigen Tropfen verdünnter HNO_3 und darauffolgendes Abrauchen mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 wieder in Bleisulfat übergeführt Sodann wird die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht, bei schwacher Rotglut bis zum konstanten Gewicht erhitzt und das Bleisulfat gewogen

Eine weitere in der Praxis gebräuchliche gewichtsanalytische Methode ist die der Bestimmung des Bleies als Bleichromat — CHEMIKER-FACHAUSSCHUSS I, S 23

III Maßanalytische Bestimmungen

Die maßanalytische Bestimmung des Bleies mit Ammoniummolybdat nach ALEXANDER beruht auf der Fällung desselben aus heißer, mit Essigsäure angesäuerter Ammoniumacetatlösung mit Ammoniummolybdatlösung Einen Überschuß an Ammoniummolybdat erkennt man an der durch eine Tüpfelprobe mit frisch bereiteter Tanninlösung auftretenden Gelbfärbung — CHEMIKER-FACHAUSSCHUSS I, S 23.

IV Elektrolytische Bestimmung

Unterwirft man eine neutrale oder schwach salpetersaure Bleinitratlösung der Elektrolyse, so scheidet sich das Blei zum Teil als Metall an der Kathode, zum Teil als braunes Peroxyd an der Anode

ab. Enthalt aber die Losung genugend freie Salpetersaure, so gelingt es leicht, alles Blei quantitativ als fest anhaftendes Bleiperoxyd an der Anode abzuscheiden Zur Ausfuhrung bringt man nach TREADWELL die Bleinitratlosung, welche bis zu 0,5 *g* Blei enthalten darf, in eine CLASSENsche Schale, deren innere Wandung mattiert ist, versetzt sie mit 20—30 *cm*³ *konz* Salpetersaure, verdunnt auf 150—200 *cm*³ und elektrolysiert mit einem Strom von etwa 0,5—1 *Amp* und 2,25 *V*. Fuhrt man die Operation in der Kalte aus, so ist die Fallung in 2½—3ʰ beendet, dagegen schon in 1—1½ʰ, wenn die Elektrolyse bei 50—60° ausgefuhrt wird.

Gewinnung des Bleies. Die Gewinnung des Bleies aus Erzen und bleihaltigen Hüttenprodukten erfolgt im Großbetriebe fast ausschließlich auf trockenem Wege. Nasse Methoden werden in neuerer Zeit in der Praxis in einzelnen Betrieben für schwer verarbeitbare Materialien angewendet, während elektrolytische Methoden zwar vorgeschlagen worden sind, aber bis jetzt noch keinen Eingang in die Praxis gefunden haben. Wie schon fruher erwähnt, kommt das Blei in bei weitem überwiegender Menge als Bleiglanz vor. Bleicarbonat, Bleisulfat und ähnliche Erze werden, da die Menge derselben, die heute noch bergmännisch gewonnen wird, sehr gering ist, meist mit den sulfidischen Erzen verarbeitet, indem man sie metallurgisch als geröstete Bleiglanze ansieht. Für verschiedene Materialien carbonatischer und sulfatischer Natur kommen in neuerer Zeit auch nasse Verfahren in Anwendung, ebenso wie für arsensaures Blei, molybdänsaures Blei u s. w. Der Bleiglanz wird nach den folgenden vier Hauptverfahren verhüttet:

1. Das Rost-Reaktionsverfahren, bei welchem man den Bleiglanz durch unvollständige Röstung in ein Gemenge von Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt und alsdann die Temperatur so hoch steigert, daß Bleioxyd und Bleisulfat das Schwefelblei unter Bildung von metallischem Blei und schwefeliger Saure zersetzen.

2. Das Rost-Reduktionsverfahren, bei welchem das Blei durch vollständige Rostung zum größten Teil in Bleioxyd übergeführt und letzteres einem reduzierenden Schmelzen mit Koks oder Holzkohle unterworfen wird. Das bei der Röstung gebildete Bleisulfat wird entweder gegen Ende der Röstung durch vorhandene oder absichtlich zugeschlagene Kieselsäure in Bleisilicat verwandelt, aus welchem man im Schmelzofen mit Hilfe von Eisenoxydul das Blei ausscheidet, oder es wird im Schmelzofen wieder zu Bleisulfid reduziert, welches sich mit Schwefeleisen zu einem Schwefeleisen-Schwefelblei-Gemisch, dem sog. Bleistein, vereinigt, aus welchem das metallische Blei durch Eisen ausgefallt wird.

3. Die Niederschlagsarbeit, bei welcher der Bleiglanz bei hoher Temperatur durch metallisches Eisen zersetzt wird, wobei sich Blei und Bleistein bilden.

4. Zu diesen drei Verfahren ist in neuester Zeit ein viertes Verfahren gekommen. Man verarbeitet jetzt mit großem Erfolge bleiarme, an Kieselsaure reiche Bleierze durch das sog. Wälzverfahren, indem man das Bleisulfid und Bleicarbonat verfluchtigt und den dadurch erzeugten, aus Bleioxyd und Bleisulfat bestehenden Flugstaub nach entsprechender Vorbehandlung reduzierend verschmilzt

Außer diesen Hauptgewinnungsmethoden sind noch einige andere Methoden in Vorschlag gebracht worden, die indessen nicht uber das Versuchsstadium hinausgekommen sind. Hierher gehort die Darstellung von metallischem Blei durch Einblasen von Wind in geschmolzenen Bleiglanz (*Engin-Mining Journ* **1902**, 574), wobei sich die Hälfte des Bleies reduzieren und, bei Verhuttung reicher Bleiglanze, die erzeugte Hitze nahezu ausreichend sein soll, die andere Halfte des Bleies als Sulfid zu verfluchtigen Das vorhandene Silber soll dabei fast vollstandig in das reduzierte Blei hineingehen Auch eine elektrolytische Reduktion von Blei aus Bleiglanz ist durch einige Zeit versuchsweise ausgefuhrt worden und hat sich bei reinen Erzen und billiger Kraft (zur Reduktion von 1 *kg Pb* werden 2,5 *PS*-Stunden verbraucht) als gangbar erwiesen, ohne sich jedoch dauernd einzufuhren (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* April **1902**, *Electrochem. Ind.* **1902**, I, 18, BILLITER, Techn. Elektrochemie I, 182 ff, Halle 1923).

Bezüglich der Auswahl unter den vorgenannten Hauptverfahren richtet man sich nach der Menge und Beschaffenheit der fremden Beimengungen des Erzes, nach der Art des zur Verfugung stehenden Brennmaterials, den Arbeitslöhnen und sonstigen lokalen Verhältnissen.

Die Rost- und Reaktionsarbeit erfordert rohes Brennmaterial und eignet sich nur für hochhaltige Bleiglanze, da großere Mengen fremder Körper die Reaktion von PbO und $PbSO_4$ auf PbS beeinträchtigen. Besonders schädlich ist ein Gehalt an Kieselsäure, welche sich beim Rösten mit Bleioxyd zu einem leichtflussigen Silicat vereinigt, das sich mit dem Schwefelblei nicht umsetzt und die Reaktionen stort, so daß das Bleiausbringen vermindert wird.

Die Niederschlagsarbeit verlangt verkohlte Brennstoffe und einen Zuschlag von Eisen oder eisenhaltigen Materialien. Sie ist nur für reiche Erze mit wenig fremden Schwefelmetallen anwendbar, da letztere eine Erhöhung des Eisenverbrauches und eine Verunreinigung des Bleies zur Folge haben. Ein Gehalt an Erden und Kieselsaure ist unschadlich, ein solcher an Kupfer vorteilhaft, da sich dieser mit einem Teil des Silbers im Stein ansammelt. Die Vorteile dieses Verfahrens sind der Wegfall der Erzröstung und eine verhältnismäßig geringe Verflüchtigung von Silber. Dem stehen aber die großen Nachteile eines hohen Brennmaterialverbrauches, hoher Kosten für einen heute sehr teuren Zuschlag, eines langsamen Ofenganges und außerdem die hohen Verarbeitungskosten der großen dabei fallenden Steinmengen gegenüber. Die Niederschlagsarbeit wird in ihrer Reinheit nicht mehr ausgeführt. Dagegen findet beim Verschmelzen von gerosteten Bleierzen neben anderen Reaktionen mehr oder weniger auch eine Zerlegung des Bleisulfides durch Eisen statt.

Die Röst- und Reduktionsarbeit ist für alle Erze anwendbar, besonders auch für kieselsaurereiche und unreine Erze, die nach den vorher genannten Verfahren nicht verhüttet werden können

Das Walzverfahren mit anschließendem reduzierenden Verschmelzen der erzeugten Flugstaube kommt nur für besondere Fälle bezuglich seiner Anwendung in Frage. Das Verfahren befindet sich noch in seiner ersten Entwicklung, so daß eine scharfe Abgrenzung seiner Verwendungsmoglichkeiten noch nicht moglich ist.

Das zunächst erhaltene Rohblei (Werkblei) enthält eine Reihe von Nebenbestandteilen, die teils wegen ihrer schädlichen Wirkungen, teils wegen ihres Handelswertes abgeschieden werden müssen. Dies geschieht durch Raffination, welche im Anschluß an die 4 Hauptgewinnungsmethoden abgehandelt wird

1. Die Röst- und Reaktionsarbeit.

Die Rost- und Reaktionsarbeit wird in Flammofen oder Herden ausgefuhrt, wobei in beiden Fallen bleireiche Ruckstände entstehen, die meistens durch besondere Arbeiten zugute gemacht werden In beiden Fallen findet eine reichliche Bleiverfluchtigung statt, so daß in gut geleiteten Betrieben mit dem Ofen ein ausgedehntes Kanal- und Kondensationssystem fur die Flugstaube in Verbindung steht Uber die chemischen Reaktionen bei diesem Prozesse vom Standpunkte der physikalischen Chemie s R Schenck, Physikalische Chemie der Metalle 1909, Knapp, Halle, *B* **40**, 2185, 2947 [1907], *Metallurgie* **4**, 455 [1907], *Ztschr anorgan allg Chem* **93**, 213 [1915], **105**, 115 [1919], **142**, 143 [1925], **148**, 351 [1925]

a) Rost- und Reaktionsarbeit in Flammofen

Da die Bleiausscheidung, wie erwahnt, auf der gegenseitigen Zersetzung des oxydierten und des unveranderten geschwefelten Teils der Charge beruht, so ist, um das hierfur erforderliche Verhaltnis zwischen Schwefelblei einerseits und Bleioxyd und Bleisulfat andererseits herzustellen, eine sorgfaltige Rostung notig, die im Flammofen nur erreicht werden kann, wenn die Erze eine gewisse Korngroße nicht überschreiten Grobere Erze werden daher durch Walzen oder andere Zerkleinerungs-

maschinen auf die geeignete Korngröße gebracht. In allen Fällen umfaßt der Flammofenprozeß zwei Perioden, die Oxydations- und die Reaktionsarbeit, die unmittelbar aufeinanderfolgend in demselben Ofen ausgeführt und zum Zweck eines besseren Bleiausbringens verschiedene Male wiederholt werden müssen.

Zur Ausführung der Oxydation bereitet man die mit Schliechen untermengten gröberen Erzteile auf der Sohle des Flammofens in einer mäßig hohen Schicht aus und röstet unter häufigem Umkrählen bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis das beabsichtigte Verhältnis zwischen Bleioxyd, Bleisulfat und Schwefelblei annähernd erreicht ist. Die geeignete Rösttemperatur ist 500—600°. Die Temperatur und die Zeitdauer der Röstung ist nicht für alle Erze gleich. Reine Bleiglanze müssen, um vorzeitige Sinterung zu vermeiden, bei niedriger Temperatur geröstet werden; bei Gegenwart von Pyrit, Blende oder Kalkstein kann man die Röstung beschleunigen. In der zweiten Periode, der Reaktionsperiode, wird die Temperatur so weit gesteigert, daß die Reaktion zwischen den oxydierten und den geschwefelten Bestandteilen der Charge eintritt. Hierbei soll die Masse nur in einen teigigen, nicht aber in einen vollständig flüssigen Zustand übergehen, da sonst die Zersetzung unvollkommen ist, bei Erzen von leichtschmelziger Beschaffenheit ist es üblich, die Masse durch Zuschlag von Kalk anzusteifen. Bezüglich des Einflusses fremder Bestandteile beim Röst-Reaktionsverfahren ist folgendes zu bemerken:

Quarz, Ton und andere Silicate sind wegen ihrer Neigung, Bleisilicat zu bilden, schädlich, da letzteres auf die übrigen in der Charge enthaltenen Bleiverbindungen während der Reaktionsperiode nicht nur nicht zersetzend einwirkt, sondern im Gegenteil diese Körper mit einer indifferenten Hülle überzieht. Die praktische Grenze des Kieselsäuregehaltes liegt bei 4%, aber schon wesentlich kleinere Mengen Kieselsäure machen sich bereits bemerkbar.

Kalkstein und Dolomit wirken in geringen Mengen, bis zu 10 oder 12%, vorteilhaft, da sie in der Reaktionsperiode einem Schmelzen der Charge entgegenwirken. In größeren Mengen beeinträchtigen sie wie alle indifferenten Körper die innige Berührung und somit die gegenseitige Einwirkung der Bleiverbindungen. Baryt und Flußspat verhalten sich indifferent, bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Körper wird die Charge leichter schmelzend.

Ein geringer Gehalt der Erze an Schwefelkies wirkt insofern günstig, als er beim Abrösten die Bildung von Bleisulfat befördert und das gebildete Eisenoxyd in der Reaktionsperiode zum Ansteifen der Masse beiträgt; dagegen sind größere Mengen, mehr als 10—12%, schädlich, da sie zur Steinbildung Veranlassung geben.

Kupferkies verhält sich beim Rösten ähnlich wie Schwefelkies, wirkt aber wegen Verunreinigung des Bleies durch Kupfer ungünstig auf seine Qualität. Blende wird beim Rösten teilweise in Oxyd und Sulfat verwandelt. Ein großer Teil bleibt aber unzersetzt. In Mengen bis zu 4—5% befördert Blende den Röstprozeß, in Mengen über 10—12% wirkt sie durch Verlangsamung der Reaktionen und Verringerung des Bleiausbringens schädlich.

Schwefelantimon ist selbst in kleinen Mengen, 2—3%, die schädlichste der im Bleiglanz vorkommenden Verunreinigungen, da es wegen seiner Leichtschmelzbarkeit zu Sinterungen in der Röstperiode Anlaß gibt, wegen seiner Leichtflüchtigkeit die Verflüchtigung des Bleies befördert. Außerdem geht ein Teil des Antimons in das Blei, wodurch dieses hart wird. Arsen schädigt wie Antimon die Qualität des erzeugten Bleies, begünstigt seine Verflüchtigung und gibt außerdem zur Bildung von arsenreichen Nebenprodukten, den sog. Speisen, Veranlassung.

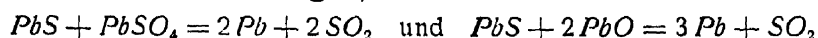
Der Silber- und Goldgehalt der Erze geht vorwiegend in die ersten Mengen des bei der Reaktion sich ausscheidenden Bleies über.

Bleisulfat und Bleicarbonat wirken durch Abkürzung der Röstzeit sehr günstig.

Einteilung der Flammprozesse

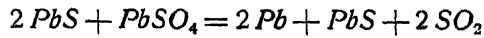
Man unterscheidet 3 Hauptprozesse, den Kärntener, den englischen und den Tarnowitzer Prozeß, von denen indessen nur der zweite noch im Großbetriebe ausgeführt wird.

Beim Kärntener Prozeß arbeitete man mit kleinen Einsätzen bei möglichst niedriger Temperatur mit der Absicht, annähernd auf je 1 *Mol* Schwefelblei 1 *Mol* $PbSO_4$ oder 2 *Mol* PbO zu erzeugen, so daß der Prozeß nach den Formeln

$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2 \quad \text{und} \quad PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$$

verläuft. Man arbeitet möglichst im Sinne der chemischen Gleichungen, um durch den Prozeß möglichst weitgehend das Blei auszubringen und möglichst wenig Rückstände zu erhalten. Der Kärntener Prozeß war nur für reine reiche Erze geeignet, er gestattete ein gutes Ausbringen und lieferte ein sehr reines Blei, verursachte aber

einen hohen Aufwand von Brennmaterial und Arbeitslohnen. Die Entbleiung der Rückstände erfolgte im Ofen im Anschluß an die Reaktionsperiode mit Hilfe von Kohle.

Der englische oder Flintshireprozeß bezweckt die Erzielung großer Produktionen bei geringem Brennstoffaufwand ohne Rücksicht auf ein möglichst weitgehendes Bleiausbringen; er arbeitet daher mit größeren Einsätzen bei höherer Temperatur und kürzerer Rostzeit, so daß auf 1 *Mol.* Bleisulfat 2 *Mol.* unverändertes Bleisulfid entfallen. Die Reaktion vollzieht sich demnach nach der Gleichung:

$$2\,PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + PbS + 2\,SO_2$$

Die Bleiverflüchtigung ist wegen der hohen Temperatur bedeutend. Die Entbleiung der großen Mengen ziemlich bleireicher Rückstände erfolgt in kleinen Schachtöfen.

Der Tarnowitzer Prozeß. Das Wesen der Tarnowitzer oder schlesischen Methode besteht in der Verarbeitung großer Einsätze bei langsamer Röstung und niedriger Rosttemperatur; er steht also gewissermaßen zwischen dem englischen und dem Kärntener Prozeß. Die bleireichen Rückstände werden im Schachtofen verschmolzen.

Auf eine Darstellung des Kärntener Verfahrens, das in Bleiberg, Belgien und in den Vereinigten Staaten in Anwendung stand, kann hier verzichtet werden, da der Prozeß nicht mehr praktisch verwendet wird

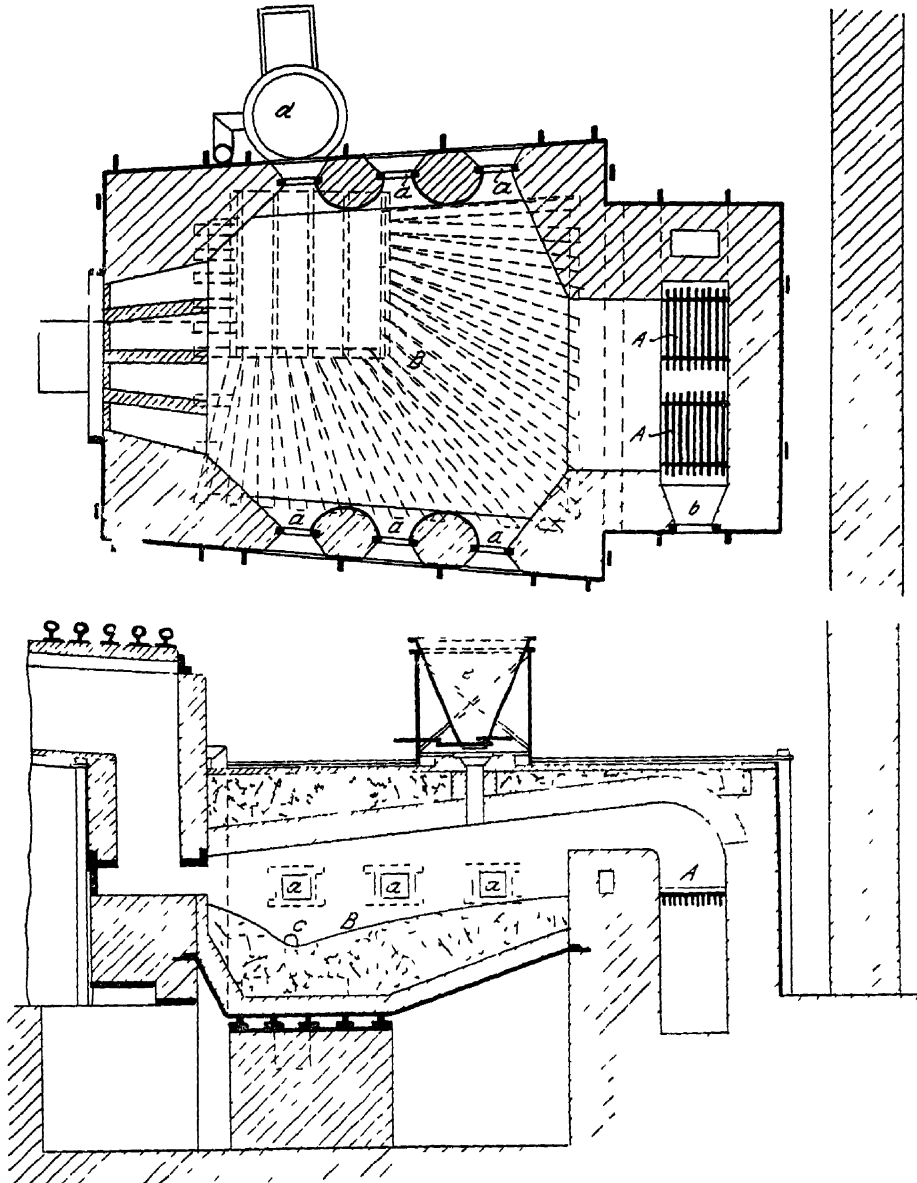



Abb 132 und 133 Flintshireofen nach COLLINS

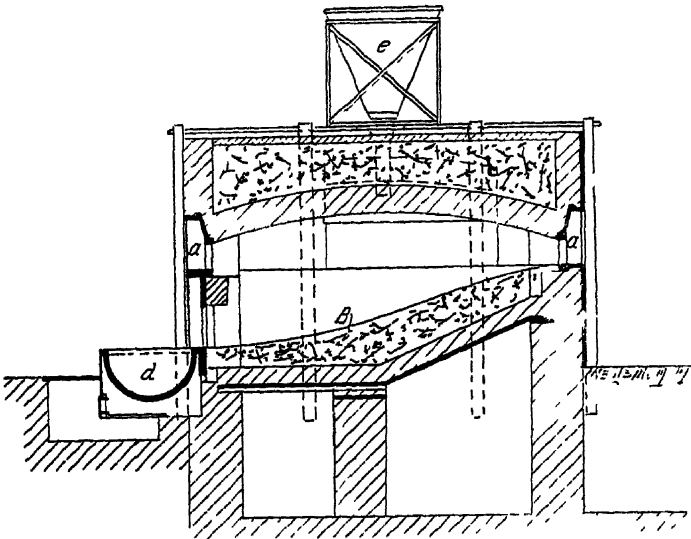



Abb. 134. Flintshireofen nach COLLINS

Das englische Verfahren steht wohl noch in England und Spanien in Anwendung Bei dem englischen oder Flintshireofen ruht der Herd, einer besseren Kühlung wegen, auf einem Gewölbe oder wird von eisernen Trägern oder Schienen getragen. Das äußere Mauerwerk besteht aus gewöhnlichen Ziegeln; alle der Hitze ausgesetzten Teile sind mit feuerfestem Futter ausgekleidet. Die dem Werke von COLLINS, „The Metallurgy of Lead“, entnommenen Abb 132, 133 und 134 stellen die zu Coueron angewendete Konstruktion dar.

Der Ofen hat den üblichen trapezförmigen Grundriß und ist auf jeder langen Seite mit 3 Arbeitsturen *a* versehen. Feuerung *A* und Herd *B* sind von einem flachen Gewölbe überspannt, welches einen Trichter *e* zum Einbringen der Erze enthält Aus der Abb 132 ersieht man, daß die Mitte des Rostes nicht mit der Mitte des Herdes zusammenfällt, sondern mehr nach der Rückseite des Ofens zu liegt, um den Sumpf der direkten Bestrahlung durch die Flamme zu entziehen Der eigentliche Herd ist 150—300 *mm* dick und besteht aus den bei dem Prozeß fallenden grauen Schlacken Zur Herstellung desselben sind etwa 5 *t* erforderlich, der Aschenfall ist auf der Rückseite vollständig offen, häufig laßt man die Asche in Wasser fallen und glaubt, daß der entwickelte Wasserdampf einen Ausgleich der Hitze im Ofen bewirkt Die Feuerbrücke ist mit Luft gekühlt, der Kessel zur Aufnahme des Bleies *d* ist auf der Vorderseite vor der 3 Arbeitstur angeordnet, wo er der Hitze am wenigsten ausgesetzt ist

Die im Flintshireofen verarbeiteten Erze enthalten 75—80% Blei, und die üblichen Einsätze wiegen 1050 *kg* (zu Coueron 1350 *kg*) Die Erze werden nach dem gewöhnlichen englischen Verfahren zunächst bei geöffneten Türen und niedriger Temperatur $1^1/_2-2^h$ geröstet, wobei etwa $^1/_3$ des Bleies hauptsächlich zu PbO oxydiert wird. Alsdann wird der Rost entschlackt und mit frischen Kohlen beschickt, die Schieber werden ein wenig geöffnet, die Vorderturen geschlossen, und es wird durch die rückseitigen Türen die Beschickung stark durchgerührt, wobei sich viel Blei im Sumpf ansammelt. Diese Reaktionsperiode dauert $^1/_2{}^h$ Hierauf feuert man stark bei geschlossenen Türen und geöffneten Schiebern während $^1/_2{}^h$, um die ganze Charge in dem Sumpf niederzuschmelzen. Nach Beendigung dieser Periode werden die Massen durch Öffnen aller Türen abgekühlt und eine Schaufel gelöschten Kalks hineingeworfen. Nach dem Ansteifen mit Kalk werden die im teigigen Zustande befindlichen Rückstände auf den geneigten Teil des Herdes nahe der Feuerbrücke zurückgeschoben Dieser Teil des Prozesses dauert gleichfalls $^1/_2{}^h$ Hierauf folgt eine zweite, etwa 20′ dauernde Röstung und eine zweite Reaktions- und Niederschmelzperiode von 30—40′ Dauer Am Ende des Prozesses, der etwa 5^h erfordert, sticht man das Blei in den Kessel ab und zieht die Rückstände heraus Die Folge und Dauer der einzelnen Operationen ist auf verschiedenen Werken verschieden Bei ärmeren Erzen fügt man noch eine dritte Rost- und Schmelzperiode hinzu, so daß der Prozeß, einschließlich des Ausziehens der Schlacke, Reinigen des Herdes und Ausbreiten der Charge 7^h erfordert. Unter normalen Verhältnissen werden aber 2 Chargen in 12stündiger Schicht von 2 Schmelzern und einem Hilfsarbeiter verarbeitet Das in dem Kessel vor dem Ofen befindliche Blei wird der Abkühlung überlassen, wobei sich eine beträchtliche Menge hauptsächlich aus Schwefelblei bestehender Krätze abscheidet. Die Absonderung derselben wird durch Einrühren von Kohlenklein und heißer Asche befördert. Zu Coueron (Frankreich), wo reiche sardinische Erze in den oben beschriebenen Ofen verhüttet wurden, änderte man den Prozeß nach Tarnowitzer Muster ab, indem man ihn bei niedrigerer Temperatur

ausführte, so daß die Charge nicht zum Schmelzen kam. Die spanischen Ofen, wie sie beispielsweise auf der bedeutenden Hutte San Luis in Linares in Betrieb stehen, zeigen eine von der üblichen ziemlich stark abweichende Form mit nur einer Arbeitstür und einer rechtwinklig zur Herdachse eintretenden Flamme Eine Abbildung derselben findet sich in SANCHEZ Y MASSIA, Metalurgia del Plombo, 1893.

Die Abmessungen eines normalen Flintshireofens sind nach COLLINS in *mm*· Herdlange 3657, Herdbreite an der Feuerbrucke 1067, am Fuchs 1219, in der Mitte 2896, Rostlange 1372, Rostbreite 762, Lange der Feuerbrucke 1067, Hohe der Feuerbrucke uber dem Herd 305, Hohe des Gewolbes uber der Feuerbrucke 229 Das Verhaltnis der Rostflache zur Herdflache ist 1 10, die Herdflache betragt 8,78 m^2

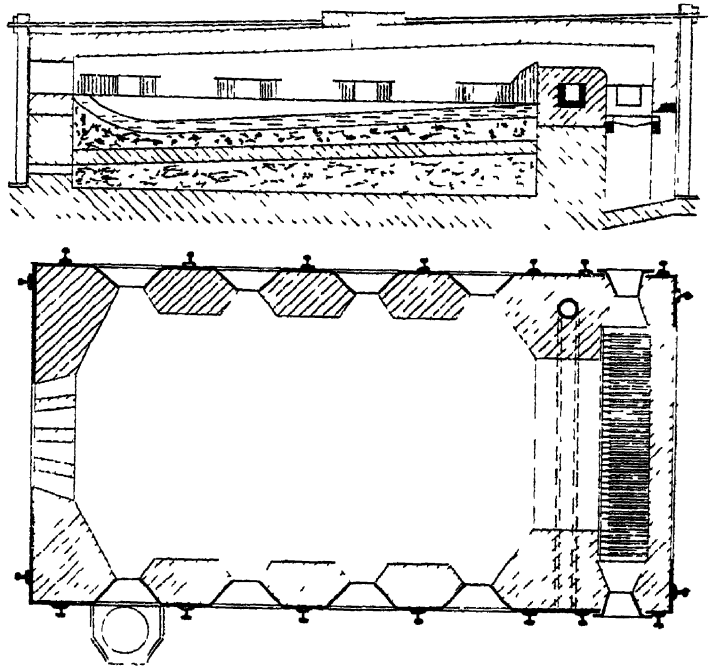
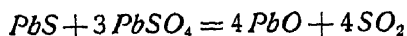



Abb 135 und 136. Tarnowitzer Ofen

Der Tarnowitzer Prozeß kann als ein im englischen Ofen mit großen Einsätzen ausgefuhrter Karntener Prozeß angesehen werden, bei welchem die letzte Periode, die Reduktion der Rückstände, nicht im Ofen selbst, sondern in besonderen Schachtöfen ausgeführt wird. Durch die Anwendung großer Öfen erzielt man dabei die Vorteile des englischen Prozesses, große Produktion und Ersparnis an Brennstoff und Lohnen, während man durch Einhaltung einer niedrigeren Temperatur in der Reaktionsperiode ein reines Blei bei geringeren Verlusten erhält. Allerdings ist die Menge der Ruckstände bedeutend größer als beim englischen Prozeß, was aber gegenüber den großeren Bleiverlusten und der Unreinheit des Bleies beim englischen Verfahren das geringere Übel bedeutet, vorausgesetzt, daß der zur Schachtofenarbeit erforderliche Koks nicht zu teuer ist Die Ausfuhrung des Prozesses erfolgte in dem in Abb. 135 und 136 dargestellten Ofen von rechteckiger Form, der mit 4 Arbeitsoffnungen auf jeder Seite versehen ist. Der Herd ist bei 2,77 *m* Breite 5,07 *m* lang und wurde aus Flammofenrückstanden, welche unter Einmengen von Kalk bis zum Teigigwerden erhitzt wurden, hergestellt Die zu Tarnowitz verhütteten Erze enthielten etwa 70% Blei mit 5% Zink als Zinkblende und geringe Mengen Pyrit, Spateisenstein, Kalkspat, Dolomit, Zinkspat und waren frei von *Cu*, *As* und *Sb* Der Einsatz betrug 2500—2750 *kg* Die Erze wurden in einer 8—10 *cm* hohen Schicht bei dunkler Rotglut unter 8—10maligem Wenden 4^h lang gerostet Hierauf folgte die im ganzen etwa 7^h dauernde Reaktionsperiode, wahrend welcher die Masse bei gesteigerter Hitze und fleißigem Durchrühren zum Erweichen gebracht wird Einem Flussigwerden der Massen beugt man durch Einruhren von Kalk vor In der Reaktionsperiode setzt man außerdem zur Abkurzung derselben 100—600 *kg* bleioxydhaltige Produkte zu Von dem Bleigehalt der Erze wurden etwa 60—65% ausgebracht Die 40—50% Blei enthaltenden Ruckstande machten 25—35% der Beschickung aus Sie wurden, wie oben erwahnt, im Schachtofen verhuttet Bezüglich der Einzelheiten des Prozesses sei auf SCHNABELS Metallhuttenkunde und die Preußische Zeitschrift **32**, 94 und **34**, 292 verwiesen Da der Tarnowitzer Prozeß an seiner klassischen Statte, der Friedrichshutte, dem Rost- und Reduktionsverfahren nach HUNTINGTON-HEBERLEIN hat weichen mussen, so hat das Verfahren seine frühere Bedeutung verloren. Auf die Anwendung des Tarnowitzer Prozesses zu Bleiberg bei Montzen in Belgien sei hier nur hingewiesen, ebenso auf den sog

französischen Prozeß, bei dem durch sehr langsame Röstung bei niedriger Temperatur ein Überschuß an Bleisulfat gebildet wird, so daß die Zersetzung in der Reaktionsperiode nach der Gleichung

$$PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + 4\,SO_2$$

unter Bildung von PbO erfolgt, zu dessen Reduktion Holzknüppel oder magere Steinkohlen eingemengt werden.

b) Rost- und Reaktionsarbeit in Herdöfen.

Diese zeichnet sich vor den Flammofenprozessen durch größere Einfachheit, billigere Herstellung und Erhaltung der Öfen, namentlich aber durch einen geringeren Brennmaterialverbrauch und die Möglichkeit, minderwertige Brennstoffe zu verwenden, aus. Ferner besitzen die Herde gegenüber den Flammöfen den großen Vorzug, daß sie ohne großen Zeit- und Brennmaterialverlust in und außer Betrieb gesetzt werden können. Dagegen ist die Bleiverflüchtigung größer und sind besondere Vorrichtungen zum Abführen und Kondensieren der Gase erforderlich, da sonst das Arbeiten an den Herden wegen der erzeugten Bleidampfe zu Bleikrankheiten Anlaß gibt. Für silberreiche Erze ist der Herdprozeß wegen der starken Silberverflüchtigung ungeeignet.

Die Herde sind niedrige Öfen, bei welchen die Charge in Berührung mit rohem oder verkohltem Brennstoff dem Röstreaktionsverfahren unterworfen wird. Der Herdprozeß unterscheidet sich vom Flammofenprozeß wesentlich dadurch, daß Röstung und Reaktion gleichzeitig vonstatten gehen und außerdem auch eine direkte Reduktion des gebildeten Bleioxyds durch den glühenden Brennstoff stattfindet. Das in die Öfen gebrachte Erz erleidet nämlich über der Windform eine Abröstung, worauf bei seinem Niedergehen in der heißen Formgegend die Reaktion von Bleioxyd und Bleisulfat auf das unzersetzte Schwefelblei bzw. die Reduktion des Bleioxyds durch Kohle stattfindet. Die Mischung von Brennstoff und Erz schwimmt dabei auf einem Bade von geschmolzenem Blei, mit welchem der Herd gefüllt sein muß, um die Bildung von Ansätzen zu vermeiden. Die Erze sollen Erbsen- bis Haselnußgröße haben; feines Erz gibt Anlaß zu vermehrter Flugstaubbildung und muß daher vor dem Aufgeben agglomeriert werden. Der Herdbetrieb erfordert Maschinenkraft und Gebläse.

Die typische Form der neueren schottischen Herdofen ergibt sich aus Abb. 137 und 138, die die in Leadhill (Schottland) angewendete Konstruktion darstellen. Den Boden des Ofens bildet der eigentliche Herdkasten, ein in einem Stück gegossener Kasten von 559 *mm* Länge, 762 *mm* Breite und 152 *mm* Tiefe, der während des Betriebes beständig mit Blei gefüllt ist. Auf dem Kasten ist der eigentliche Schmelzherd mittels schwerer Gußeisenstücke, der sog. „Stones“, aufgebaut. An den Kasten schließt sich auf der Vorderseite die entweder mit ihm aus einem Stück oder auch für sich gegossene Herdplatte an, die eine Rinne zur Abführung des geschmolzenen Bleies in den vor dem Ofen stehenden Kessel enthält; an der Rückseite des Ofens befindet sich die Form zur Einführung des Gebläsewindes. Der vor dem Herde liegende Kessel hat eine Scheidewand, die am Boden durchbohrt ist, damit die auf dem Blei sich bildenden Krätzen in der großen Abteilung schwimmend zurückbleiben, während das reine Blei von unten in die kleinere Abteilung tritt, von wo es in Zwischenräumen ausgekellt wird.

Abb. 137 und 138. Schottischer Herdofen.

Die schottischen Öfen stehen in Leadhill seit Jahrhunderten in Betrieb. Die neueren Konstruktionen, wie die oben beschriebenen, zeichnen sich gegenüber den

älteren durch Verwendung besonders schwerer Gußeisenstucke zu den Wanden des Ofens aus, wodurch man erreicht hat, daß der Betrieb, der früher wegen Heißwerdens des Ofens alle 8—12^h unterbrochen werden mußte, jetzt eine Woche lang ohne Unterbrechung fortgehen kann

Bei amerikanischen Ofenkonstruktionen ist man in dieser Beziehung noch weiter gegangen, indem man die Ofenwände oberhalb des Herdkastens hohl anfertigt und durch Luft oder Wasser kühlt. Der amerikanische Ofen mit Luftkühlung, der sog. Rossie-Herd, stand fruher zu Rossie im Staate New York in Anwendung, wurde aber wieder aufgegeben, da die in den hohlen Ofenwänden vorgewärmte Geblaseluft eine starke Bleiverflüchtigung verursachte. In Gailitz, Kärnten, wurden vor Einführung des Röstreduktionsverfahrens ebenfalls derartige amerikanische Ofen angewendet, von denen je 6 ringformig um das zentrale Windzuführungsrohr angeordnet waren.

Der amerikanische Ofen mit Wasserkuhlung ist in Abb. 139 und 140 dargestellt. In diesen ist *a* der mit geschmolzenem Blei gefullte Herdkasten aus Gußeisen, welcher etwa 1250 *kg* Blei faßt. Über ihm steht der die Ruckwand und die Seitenwande des Ofens bildende, gleichfalls aus Gußeisen hergestellte Wasserkasten, der 3 Formen fur die Zufuhrung des Geblasewindes enthalt Die Formenebene befindet sich 25—75 *mm* uber dem Niveau des geschmolzenen Bleies Das aus den Erzen ausgeschmolzene Blei fließt, sobald der Herd gefullt ist, durch die Rinne *e* in den gußeisernen Kessel *g* Das Kuhlwasser tritt in den Wasserkasten durch das Rohr *b* ein und verlaßt ihn durch *c* Hinter dem Wasserkasten ist der Windkasten *d* angebracht, in welchen der durch einen Blower erzeugte Wind eingefuhrt wird Uber dem Ofen ist eine in der Abbildung nicht wiedergegebene Haube angeordnet, um die Bleidampfe abzuleiten Als Brennmaterial wird in den amerikanischen Ofen Holz oder Holzkohle, vorzugsweise letztere, verwendet Die Leistung betragt etwa 4 englische tons in 24^h Diese Ofen stehen in Missouri fur die Verarbeitung reiner, silberarmer Bleiglanze in Anwendung.

Nach COLLINS sollen die amerikanischen Ofen mit Wasserkühlung gegenüber den neueren schottischen Öfen mit schweren Gußstücken keinen besonderen Vorzug haben, da die Unterhaltungs- und Reparaturkosten dieselben seien Bei Knappheit an Kühlwasser sind die amerikanischen Ofen natürlich nicht anwendbar

Abb 139 und 140
Amerikanischer Ofen mit Wasserkuhlung

Außer den genannten beiden gebräuchlichen Herdöfen ist noch der sog. Jumbo- oder Moffetofen zu erwahnen, der einen teils durch Luft, teils durch Wasser gekühlten Doppelherd darstellt und auf den Werken der PICHER LEAD Co zu Joplin in Anwendung steht, hier aber ubergangen werden kann, da er nur dort brauchbar ist, wo neben Blei direkt Bleifarben hergestellt werden sollen

Die Arbeitsweise ist in den genannten Herdöfen mehr oder weniger die gleiche Man fullt den erhitzten Herdkasten zum Teil mit flüssigem Blei und entzündet auf dem Bleibad ein Kohlenfeuer. In den mit gluhendem Brennstoff gefüllten Herd gibt man alsdann Ruckstände einer früheren Schmelzperiode mit 5—15 *kg* Erz auf Die Charge wird bald rotgluhend Blei scheidet sich aus und sammelt sich auf dem Boden des Herdes Hierauf setzt man mehr Erz zu und sorgt durch Lockern des Herdinhaltes mit einer eisernen Stange dafur, daß die Beschickungssaule offen bleibt und die Hitze sich gleichmaßig durch die ganze Masse verteilt. Halbgeschmolzene Klumpen werden auf die Arbeitsplatte gezogen, die reichen Ruckstände werden von der Schlacke abgeschlagen und in den Ofen zuruckgefuhrt. Man gibt von

neuem Erz und Brennstoff auf und fährt so fort, bis der Herdtiegel mit Blei gefüllt ist und der normale Betrieb beginnt Die regelmäßigen Einsatze erfolgen in Zwischenraumen von etwa 5′. Jede Charge besteht aus einer Schaufel Kohle, welche man über die auf dem Bleibad schwimmenden Rückstande ausstreut und besonders gegen die Ruckwand nahe der Form wirft, und 10—15 *kg* Erz, das mit 1½—2% Kalk gemischt und gründlich angefeuchtet wird. Nach jeder Charge überläßt man den Ofen etwa 3′ sich selbst. Hierauf führt ein Arbeiter eine Stange in das Bleibad ein und hebt die unter dem Brennstoff liegende Kruste, während der zweite sie mittels einer langstieligen Schaufel auf die Arbeitsplatte auszieht. Hierauf bricht man die halbgeschmolzenen Massen auf, wirft die Schlacke beiseite und gibt das halbzersetzte Erz mit ein wenig Kalk wieder auf Jeder Herd setzt in 24[h] bei 77%igem Erz etwa 6½—7 tons Erz durch und bringt etwa 4 tons Blei bei einem Kohlenverbrauch von 10—12% vom Gewicht des verarbeiteten Erzes aus. Die erzeugte Schlacke wird zerschlagen, durch Handscheidung von eingeschlossenem Blei und halbzersetztem Erz getrennt und dann in besonderen Schachtöfen verschmolzen. Eine Schlacke von Leadhill (*Engin-Mining Journ.* **1895**, 23. Februar) enthielt nach der Handscheidung 5,63% PbS, 10,36% $PbSO_4$, 34,88% PbO (im ganzen 34,8 gebundenes Pb), 4,10% CaO, 0,95% Zn, 18,20% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und 26,00% SiO_2.

In einem Werk Nordenglands (*Engin Mining Journ* **1905**, 6 Juli) erhielt man bei einem Kostenaufwand von 10 s 2 d ein direktes Ausbringen von 56% Blei; 9% Blei gingen in den Flugstaub und 15% in die Schlacke.

Amerikanische Ofen stehen in den FEDERAL SMELTING WORKS zu Alton (INGALLS, 1906, 38) im Staate Illinois in Anwendung Sie haben einen Herdkasten von 1219×609 *mm* Querschnitt bei 304 *mm* Tiefe und gußeiserne „Water jackets" für Rück- und Seitenwände. Jeder Herd hat fur die Windzufuhrung 8 Formen von 25 *mm* Durchmesser, die 50 *mm* uber der Oberfläche des Bleibades in den Herd einmünden Als Brennmaterial wird Koks benutzt, der Koksverbrauch betragt 8%. Jeder Ofen wird von 2 Arbeitern pro 8stundige Schicht bedient und liefert aus 80%igem Erz etwa 9 *t* Blei in 24[h]. Das Besondere der Anlage in Alton ist die Sorgfalt, die man der Kondensation des Flugstaubes angedeihen laßt Die Gase werden durch eine eiserne Haube abgezogen und durch ein Sammelrohr einer Flugstaubkammer von 457 *m* Lange und 3×3 *m* Querschnitt zugeführt. Hinter dieser Kammer steht ein Ventilator von 2830 m^3 Leistung pro Minute, welcher die Gase in eine Filteranlage druckt. Letztere enthalt 1500 baumwollene Säcke von 7616 *mm* Länge und 357 *mm* Durchmesser Flugstaub und Schlacken werden durch Schachtofenarbeit zugute gemacht Das direkte Ausbringen in den genannten Herden beträgt 70% des vorgelaufenen Bleies und die Menge der produzierten grauen Schlacke etwa 25% des Erzgewichtes Etwa gleiche Mengen Blei gehen in die Schlacke und den Flugstaub. Das Gesamtausbringen soll angeblich unter Berucksichtigung der im Schachtofen aus Flugstaub und Schlacke wiedergewonnenen Bleimengen 98% des Vorlaufes betragen

Verschiedentlich sind Versuche gemacht worden, die schwere und ungesunde Handarbeit am Herdofen durch mechanische Einrichtungen nach Moglichkeit zu vermindern und zu erleichtern. NEWNAM hat einen Apparat konstruiert, der sich praktisch bewahrt hat und auf den Werken der ST LOUIS SMELTING AND REFINING CO, Collinsville, Illinois, zuerst zur Verwendung gelangt ist Dieser Apparat ist dann auch auf anderen Werken zur Einfuhrung gelangt Er besteht in einer Maschine mit einem Ruhrarme, der das Material auflockern soll und hierfur eine ahnliche Bewegung erhalt, wie sie der Arbeiter mit der Hand dem Ruhrgezah zur Auflockerung der zusammengesinterten Massen im Herde gibt, die Maschine läuft automatisch langs der Herde, diese Ruhrarbeit verrichtend, hin, um, am anderen Ende der Ofen angelangt, von selbst an die Ausgangsstelle zurückzukehren und von da die gleiche Arbeit wieder aufzunehmen Außerdem ist um den ganzen Ofen

außer der über dem Herd befindlichen Abzugshaube noch eine zweite größere Haube angebracht, die auch die Umgebung um den Ofen entlüftet und so den Arbeiter vor der schädlichen Einwirkung von Bleidampfen schützt (*Transact. Americ. Inst. Mining Eng.* **54**, 485 [1916]; HOFMAN, Metallurgy of Lead. 1918, 104).

Die Vorteile des NEWNAM-Ofens zeigen die nachfolgenden Vergleichszahlen für die Verarbeitung eines Bleierzes mit 72,5% *Pb*, 15,1% *S*. Der NEWNAM-8-ft-Herdofen verarbeitet 13 179 lb und erzeugt 6443 lb Blei, 3318 lb graue Rückstände mit 43,7% *Pb*, 12,8% *FeO*, 9,9% *CaO*, 1,9% *S*, 12,6% Unl bei einem Verbrauch von 3,6% Abfallkoks, während der 4-ft-Handofen in derselben Zeit 5091 lb Erz verarbeitet und 2030 lb Blei und 1329 lb graue Rückstände mit 45% *Pb*, 12,2% *FeO*, 9,0% *CaO*, 2,6% *S*, 12,2% Unl bei einem Verbrauche von 8,8% Abfallkoks erzeugt. Auf 100 Tl. Blei im Erz bringt der NEWNAM-Ofen 67,44% *Pb* als Werkblei, 15,18% in den grauen Rückständen und 17,38% im Flugstaub aus, während die entsprechenden Zahlen beim Handofen 55,00% *Pb* als Werkblei, 16,20% *Pb* in den grauen Rückständen und 28,20% *Pb* im Flugstaub sind. Bei dem NEWNAM-Ofen werden 87,9% des Schwefels, bei dem Handofen nur 80,6% desselben, ausgetrieben.

Eine ähnliche Ofenart hat v. SCHLIPPENBACH auf der Bleihütte Malaga (*Metall u. Erz* **24**, 273 [1927]) erbaut. Auch hier wurden vollkommen automatische Rührmaschinen (Abb. 141) aufgestellt. Die 6 Öfen von 2,4×0,55×0,25 *m*, die je

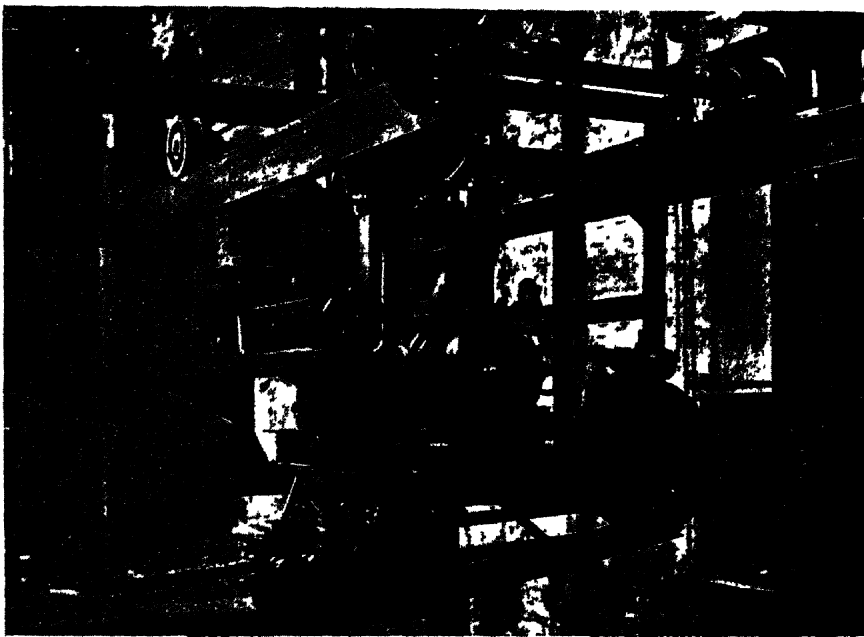



Abb. 141. Rührmaschine nach v. SCHLIPPENBACH der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk.

3 mit dem Rücken an einer Längswand stehen, verarbeiten je Ofen 12 *t* Erz mit 79–83% *Pb* und 4 *t* gebrannten Flugstaub mit 75% *Pb* und 2% *S* in 24^h bei einem Verbrauch von 3% gemahlenem Kalkstein und 8–10% pulverigem Anthrazit; jeder Ofen wird in der Schicht von 2 Mann bedient. Es fallen dabei 15–18% vom Erz Schlacken mit 35–40% *Pb*, 20% SiO_2, 9% *CaO*, 2–3% *S*, die entweder zur Röstung oder direkt zum Schachtofen kommen. An der Hand von Überschlagsrechnungen zeigt v. SCHLIPPENBACH, daß es unter den lokalen Verhältnissen für derartig reiche Erze, wie er sie verarbeitet, vorteilhafter ist, das Röst-Reaktionsverfahren in Anwendung zu bringen und nur die Rückstände auf dem Schachtofen zu verschmelzen als das Röst-Reduktionsverfahren zu verwenden.

Bezüglich der Vor- und Nachteile der Herdöfen gegenüber den Flammöfen ist schon früher berichtet. Herdöfen sind besonders am Platze in abgelegenen Gegenden mit billigen Arbeitskräften und teurem Brennmaterial, besonders auch in solchen Fällen, wo die Erzversorgung unregelmäßig ist. In verkehrsreichen Gegenden mit billigem Koks und regelmäßiger Erzzufuhr werden beide, sowohl das Herd- als auch das Flammofenverfahren, den neueren Röst-Reduktionsmethoden unter

Verwendung der Verblase- und Saugeverfahren für die Abröstung der Erze weichen müssen, wie das in Tarnowitz geschehen ist.

Auf den gleichfalls in Herden ausgeführten BARTLETT-Prozeß soll, da dieser vorzugsweise zur Darstellung von weißer Farbe dient, bei der Besprechung der Verarbeitung von Bleierzen und Blei-Zink-Erzen durch Verflüchtigung eingegangen werden.

2. Das Röst- und Reduktionsverfahren.

Es ist, wie früher erwähnt, für alle Erze geeignet und stellt die bei weitem verbreitetste Bleigewinnungsmethode dar, besonders seit sie durch Einführung des Verblaseverfahrens außerordentlich verbilligt worden ist. Das Röst-Reduktionsverfahren zerfällt in zwei getrennte Operationen, die Röstung und das reduzierende Verschmelzen des Röstgutes in Schachtöfen. Der Zweck der Röstung ist, den Schwefel sowie etwa vorhandenes Arsen und Antimon soweit wie möglich zu entfernen und das vorhandene Blei möglichst vollständig in Bleioxyd zu verwandeln Hierbei ist die Bildung gewisser Mengen $PbSO_4$ unvermeidlich, welches, in Schachtöfen zu PbS reduziert, zur Bildung von Stein Anlaß geben würde. Man sucht daher in den meisten Fällen das $PbSO_4$ gegen Ende der Röstung in Bleisilicat zu verwandeln.

a) Die Röstung.

Chemische Reaktionen beim Röstprozeß Die der Röstung zu unterwerfenden Bleierze stellen gewöhnlich ein mehr oder weniger fein zerkleinertes oder schliechförmiges Gemenge von Bleiglanz mit Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Quarz und anderen Gangarten dar. Die bei der Röstung, Erhitzung eines Metallsulfides im Luftstrome, eintretenden Reaktionen — C. FR PLATTNER, Die metallurgischen Röstprozesse. 1856 — sind folgende: Metallsulfide höherer Schwefelungsstufe, wie Kupfersulfid, Eisendisulfid u. s w, geben schon bei einer ziemlich niedrigen Temperatur ein Atom Schwefel ab unter Bildung eines weniger Schwefel enthaltenden Metallsulfides wie Kupfersulfür, Eisenmonosulfid u s w. Dieser Schwefel sublimiert ab, oder er wird bei gesteigerter Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zu schwefliger Säure verbrannt Das Metallsulfid zerfällt dann bei weiter gesteigerter Temperatur in Metall und Schwefel, die jedes durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden, das Metall zu Metalloxyd, u zw. wenn es mehrere Oxydationsstufen des betreffenden Metalles gibt, zunächst zum niederen und dann zum höheren Oxyd, der Schwefel zu schwefliger Säure. Die letztere kann sich sodann weiter zu Schwefelsäure oxydieren Dies wird einerseits durch die Anwesenheit gewisser Kontaktsubstanzen, wie Metalloxyde, Kalk, glühende Ofenwände, $SO_2 + O$ + Kontaktsubstanz $= SO_3 +$ Kontaktsubstanz, andererseits durch höhere Metalloxyde, die an die schweflige Säure einen Teil ihres Sauerstoffes unter Bildung niederer Metalloxyde abzugeben vermögen, $2\,CuO + SO_2 = SO_3 + Cu_2O$, und schließlich durch Zerfall der schwefligen Säure bei Mangel an Sauerstoff, $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$, bewirkt. Metalloxyd und ein Teil der gebildeten Schwefelsäure vereinigen sich zu Metallsulfat. Bei gesteigerter Temperatur zerfallen aber die gebildeten Metallsulfate wieder, soweit sie bei den im Röstofen herrschenden Temperaturen nicht mehr beständig sind, in Metalloxyd und SO_3 oder bei höherer Temperatur in SO_2 und O bzw. die Edelmetallsulfate in Metall, schweflige Säure und Sauerstoff

Die Zerfallstemperaturen der verschiedenen Metallsulfate sind verschieden Es zerfallen der Reihe nach die Sulfate des Eisens, Kupfersulfat, Zinksulfat und Silbersulfat, während das Bleisulfat und das Wismutsulfat bei der Temperatur des Röstofens nicht zerfallen. Die Zersetzungstemperaturen der Sulfate nach FRIEDRICH sind (*Metallurgie* 7, 323 [1910]):

$Fe_2(SO_4)_3$ in Fe_2O_3	705°	$2\,CuO, SO_3$ in CuO	845°	$MnSO_4$ in ?	1030°
$CoSO_4$ „ CoO	880°	CuO „ (CuO, Cu_2O) etwa	1040°	$Al_2(SO_4)_3$ „ Al_2O_3	770°
$NiSO_4$ „ NiO	840°	$ZnSO_4$ „ $3\,ZnO \cdot 2\,SO_3$ „	840°	Ag_2SO_4 „ Ag	1083°
$CuSO_4$ „ $2\,CuO, SO_3$	740°	$3\,ZnO\,2\,SO_3$ „ ZnO	935°		

Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf einen Druck von 1 *Atm.* der entstehenden schwefligen Säure. Bei dem Rösten in der Praxis, wo die entstehende schweflige Säure immer durch den Luftstrom abgeführt, also das Gleichgewicht zwischen der festen und gasförmigen Phase gestört wird, liegt die Zerfalltemperatur niedriger. Das bei dem Zerfall entstehende Schwefelsäureanhydrid und der durch den Zerfall desselben in schweflige Säure entstehende Sauerstoff wirken dann weiter oxydierend auf noch unveränderte Sulfide. Über die Röstprozesse vom Standpunkte der physikalischen Chemie s. SCHENCK, Physikalische Chemie der Metalle. *Ztschr. anorgan. Chem.* **26**, 510 [1913].

Man kann also sämtliche Metallsulfide, außer dem Bleisulfid und dem Wismutsulfid, durch entsprechende Führung der Röstung in Metalloxyde überführen. Bleisulfat bleibt unverändert und kann bei der Röstung durch Kieselsäure, die im Erze von vornherein vorhanden ist oder ihm absichtlich zugesetzt wird, in Bleisilicat, schweflige Säure und Sauerstoff übergeführt werden.

Ähnlich wie die Sulfide verhalten sich die Arsenide und Antimonide. Sie zerfallen bei der Röstung unter Bildung von arseniger bzw. antimoniger Säure und Metalloxyd. Aus der arsenigen bzw. antimonigen Säure bilden sich dann Arsensäure bzw. Antimonsäure, und diese vereinigen sich mit den Metalloxyden zu Arseniaten und Antimoniaten. Diese Salze lassen sich aber in der Temperatur des Röstofens nicht so weitgehend zerlegen wie die meisten Sulfate. Meist bilden sich nur die basischen Salze. Vollständig läßt sich nur das Arseniat des Eisens zerlegen. Bei der Röstung von Arseniden bzw. Antimoniden erhält man also Metalloxyde, arsenige Säure und basisch arsensaure Salze bzw. Metalloxyde, antimonige Säure, antimonsaures Antimonoxyd und basisch antimonsaure Salze.

Von den Gangarten werden Quarz und Schwerspat nicht verändert, während Spateisenstein in Eisenoxyde und Kalkstein zum Teil in $CaSO_4$, zum Teil in CaO übergeführt werden.

Die bei der gewöhnlichen Röstung ohne Sinterung erreichte Temperatur wird von COLLINS auf 900—1000° angegeben.

Je nach der Beschaffenheit des Röstproduktes unterscheidet man Staubröstung, Sinterröstung und Schlackenröstung. Hiervon ist die Staubröstung bezüglich der Blei- und Silberverluste die günstigste, bei der Sinterröstung sind die genannten Verluste etwas höher, am höchsten stellen sich die Verluste bei der Schlackenröstung. Die Staubröstung hat gegenüber den anderen Röstmethoden aber den Nachteil, daß das erzeugte Röstgut infolge seiner pulverigen Beschaffenheit nicht direkt im Schachtofen verhüttbar ist. Durch die heutige Praxis ist sie vollständig beiseite geschoben. Sie besteht nur noch insofern, als sie bei schwefel- und bleireicheren Erzen als Vorarbeit für das Verblasen dient, welch letzteres Verfahren unter die Kategorie der Schlackenröstung fällt.

Die Röstung von Bleierzen für das Röst-Reduktionsverfahren kann in zweierlei Weise ausgeführt werden: entweder in den verschiedenen Arten von Röstöfen, namentlich in Flammöfen als oxydierende Röstung, wie sie bis zu Beginn dieses Jahrhunderts ganz allgemein angewendet wurde, oder durch die Verblaseverfahren, wie sie jetzt an Stelle der oxydierenden Röstung in Röstöfen auf nahezu allen Bleihütten mit geringen Ausnahmen zur Ausführung kommen.

Die Verblaseverfahren haben das Röst-Reduktionsverfahren der Bleigewinnung derartig verbilligt, daß nicht bloß die Erze, die nicht nach dem Röst-Reaktionsverfahren und dem Niederschlagsverfahren verarbeitet werden können, nach diesem Verfahren für die Reduktionsarbeit des Röst-Reduktionsverfahrens abgeröstet werden, sondern daß die Niederschlagsarbeit vollständig aufgegeben worden ist und auch vielfach Bleierze durch das Röst-Reduktionsverfahren zugute gemacht werden, die für das Röst-Reaktionsverfahren geeignet sind.

Es ist daher nicht zu viel gesagt, wenn man die Erfinder des ersten Verblaseverfahrens, welches man auch mit dem allgemeinen Namen „Windrostung“ bezeichnet, HUNTINGTON und HEBERLEIN, die ihr Verfahren in Pertusola bei Spezzia in Italien ausgebildet und daselbst mit großem wirtschaftlichen Erfolge durchgeführt haben, als die Väter des modernen Bleihüttenwesens bezeichnet. Alle späteren Erfinder und Patentinhaber auf dem Gebiete der Windrostung haben zweifellos ihre Verfahren auf den von HUNTINGTON und HEBERLEIN geschaffenen Grundlagen aufgebaut.

Die Röstung in den vor der Einführung der Verblaseverfahren für die Bleierzröstung gebräuchlichen Öfen wie Haufen, Stadeln, Flammöfen ist heute, wie schon erwähnt, nur noch in vereinzelten Fällen, wo besondere Verhältnisse zur Beibehaltung der alten Röstverfahren gedrangt haben, wie z. B. der alten Haufenröstung auf den Bleihütten des Unterharzes, in Anwendung.

Während bei der früher allgemein gebräuchlichen Röstung von Bleierzen in den Röstöfen das Material allmählich auf höhere Temperatur gebracht wird und die Oxydationsluft meist im Gegenstromprinzip über das zu röstende Erz hinweggeführt wird, wird bei dem Windverfahren die Oxydationsluft entweder hindurchgepreßt oder hindurchgesaugt. Im ersten Falle, wo man die Luft hindurchbläst, kann man der Ausführung nach drei verschiedene Verfahren, das HUNTINGTON-HEBERLEIN- (H.-H.-) Verfahren, das SAVELSBERG-Verfahren und das CARMICHAEL-BRADFORD-Verfahren unterscheiden. Im zweiten Falle ist das Windverfahren als Verfahren von DWIGHT und LLOYD in verschiedenen Saugapparaten in Anwendung. Das DWIGHT-LLOYD-Verfahren ist für bestimmte Erze und bestimmte Verhältnisse durch v. SCHLIPPENBACH verbessert worden, derart, daß der größte Teil der schwefligen Saure verwertet bzw. zugute gemacht werden kann.

Gegenüber dem früheren Röstverfahren unterscheidet sich also das Windröstverfahren dadurch, daß man den Wind nicht in großen Mengen uber das Erz hinwegführt, sondern daß man den Wind in wesentlich geringeren Mengen durch das Erz hindurchpreßt oder hindurchsaugt. Dabei spielt die Wirkung des zugeschlagenen Kalkes, welcher, wie auch schon im Urpatent angegeben ist, teilweise durch andere Oxyde, wie Eisenoxyd, Manganoxyd u. a, ersetzt werden kann, eine sehr wichtige Rolle.

Im einzelnen unterscheiden sich die verschiedenen Verfahren, wie sie jetzt in der Praxis ausgeübt werden, wie folgt.

In dem H.-H.-Prozeß wird das Erz, mit den geeigneten Mengen Kalkstein und Quarz (oder quarzigen Erzen) gemischt, einer Vorrostung unterworfen, durch welche der in der Charge vorhandene Schwefel auf etwa 7—9% herabgesetzt wird. Das geröstete Erz wird angefeuchtet, abgekühlt und dann in einem besonderen Oxydationsgefaß, Konverter genannt, unter Ausnutzung des vorhandenen Schwefels als Brennstoff fertig verblasen.

Der SAVELSBERG-Prozeß unterscheidet sich von dem H-H-Verfahren in der Hauptsache dadurch, daß die Vorrostung wegfallt, demnach das rohe Erz, mit Kalkstein und Quarz vermischt, in einer Operation im Konverter fertig verblasen wird

Der CARMICHAEL-BRADFORD-Prozeß unterscheidet sich vom SAVELSBERG-Verfahren dadurch, daß statt des Kalksteins Gips verwendet wird, und vom H.-H.-Verfahren durch die Verwendung von Gips und das Fortfallen der Vorrostung

Im DWIGHT-LLOYD-Verfahren wird durch das in dunner Schicht auf einen Rost aufgetragene Kalk-Erz-Gemisch, wie schon oben erwahnt, Luft hindurchgesaugt.

Beim DWIGHT-LLOYD-Verfahren in seiner Abanderung von v. SCHLIPPENBACH werden die erzeugten Rostgase durch geeignete Konstruktion der Apparatur in 2 Teilstrome getrennt, deren einer so reich an schwefliger Säure ist, daß er auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann, während der andere so arm an schwefliger Saure ist, daß er ins Freie abgeführt werden kann, ohne Schaden zu erzeugen.

Theorie der Windröstung

Die Theorie der Windröstung hat manche Wandlungen durchgemacht. Von den Erfindern ist schon von Anfang an darauf hingewiesen worden, daß an Stelle des *CaO* zum Teil auch Eisenoxyd und Manganoxyd treten kann. Die katalytische Wirkung des Kalks und die oxydierende Kraft der durch Sulfatzersetzung gebildeten nascierenden Schwefelsäure hat schon PLATTNER in seinem klassischen Werk „Die metallurgischen Röstprozesse", Freiberg 1856, nachgewiesen. Bei den Versuchen, die Vorgänge beim Verblaserösten theoretisch zu erklären, sind zuerst die grundlegenden Arbeiten PLATTNERS, auf Grund deren die Erklärung der Vorgänge recht einfach ist, unberücksichtigt geblieben. Die verschiedensten Ansichten über die Vorgänge sind aufgestellt worden, deren manche direkt mit den Grundlehren der Chemie in Widerspruch stehen. Die von HUNTINGTON und HEBERLEIN, von BORCHERS, von DONALD CLARK, von CARMICHAEL, von KRAFT aufgestellten Theorien mögen daher hier unberücksichtigt bleiben, da sie zur Klärung der Vorgänge bei der Windröstung kein brauchbares Material geliefert haben.

Bezüglich der katalytischen Wirkung des Kalks sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, von denen diejenige von HUTCHINGS besondere Beachtung verdient. Schon PERCY hat bei Besprechung des alten „Flintshireprozesses" erwähnt, daß nach dem Hinzufügen von Kalk die Charge zu glühen anfange. HUTCHINGS hat durch eine Reihe von Röstversuchen festgestellt, daß die Röstung bei kalkhaltigen Bleierzbeschickungen viel früher beginnt und viel schneller fortschreitet als bei kalkfreien Beschickungen, daß ferner bei den kalkhaltigen Beschickungen zu Anfang wenig SO_2 entweicht und erst, nachdem die erste Periode des heftigen Erglühens vorüber ist, die Charge unter Abgabe von SO_2 ruhig weiter röstet. HUTCHINGS schließt daraus, daß bei der Vorrostung im H.-H.-Verfahren das aus dem Erz entweichende SO_2 durch den Luftsauerstoff in SO_3 verwandelt wird und mit dem *CaO* Calciumsulfat bildet Letzteres werde bei der im Konverter erfolgenden Verschlackung zersetzt, und es werde durch das entweichende SO_3 auf die noch unzersetzt gebliebenen Sulfide eine stark oxydierende Wirkung ausgeübt. Bei Verwendung von Kalkstein anstatt *CaO* verlaufen die genannten Reaktionen fast ebenso schnell und stark, setzen nur etwas später ein. Es ist nach HUTCHINGS nicht anzunehmen, daß der Kalkstein erst durch die Hitze zersetzt wird, bevor die Einwirkung des *CaO* beginnt, da hierzu die Reaktion zu schnell und bei zu niedriger Temperatur beginnt. Vielmehr fallt die Bildung von $CaSO_4$ mit der Hauptentwicklung von Kohlensäure zusammen. Wird statt Kalk oder rohen Kalksteins schwefelsaurer Kalk angewendet, so erfolgt ebenfalls eine sehr energische Reaktion mit einer dem zugesetzten Gips entsprechenden reichlicheren Entwicklung von schwefliger Säure.

Die Funktion der Kieselsaure, mit den basischen Bestandteilen der Charge ein zusammengesetztes und leicht schmelzbares Silicat zu bilden, welches zugleich die noch verbleibenden Sulfate zersetzt, ist von HUTCHINGS richtig erkannt. Die Zersetzung von Bleisulfat durch Zuschlag von Quarz war übrigens schon längst bekannt und wurde auch schon bei dem Rosten von Bleiglanz im Fortschaufelungsofen angewendet Daß der Kalk neben seiner katalytischen Wirkung auch die mechanische Auflockerung der Charge bewirkt und ein vorzeitiges Zusammensintern derselben verhindert, wurde von GUILLEMAIN (*Metallurgie*, 22 September 1905) hervorgehoben Letzterer weist auch auf den Ersatz des Kalkes durch Kiesabbrande, Puddelschlacken und anderes Material hin

SAVELSBERG macht sich in seinen Ausführungen über den nach ihm benannten Prozeß die Auffassung HUTCHINGS' bezüglich der katalytischen, und GUILLEMAINS bezüglich der auflockernden und die Sinterung verhindernden Wirkung des Kalkes zu eigen und legt uberdies ein ganz besonderes Gewicht auf die Wirkung der nascierenden Schwefelsaure Denn das von SAVELSBERG besonders befürwortete Anfeuchten des Gemenges soll nach seiner Theorie nicht nur dazu dienen, die

Temperatur zu ermäßigen und einer Entmischung der Beschickung vorzubeugen, sondern direkt die Schwefelsäurebildung zu befordern. Daß SAVELSBERG hiermit Recht hat, läßt sich vielleicht aus der von BAHLSEN gemachten und in der 1. Auflage dieses Werkes mitgeteilten Erfahrung schließen, daß im Rostofen vorgerostete Chargen nach starker Anfeuchtung bei längerem Lagern nicht unerheblich nachrosten

RICHTER faßt in seiner Arbeit „Beiträge zur Theorie des HUNTINGTON-HEBERLEIN-Prozesses und der ihm verwandten Blaseverfahren“, Leipzig 1908, die bis dahin (1906) aufgestellten Theorien zusammen und gibt dem Verblaseverfahren eine Erklärung auf Grund eigener Versuche und des vom Verfasser dieser Abhandlung ihm zur Verfügung gestellten Beobachtungs- und Versuchsmaterials, das dieser während der Jahre 1904—1906 bei seinen Arbeiten für die Einführung des HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahrens in Muldenhütten i S. gesammelt hatte. Diese von RICHTER aufgestellte Erklarung der Vorgänge ist bis auf einige wenige Punkte noch heute gültig. RICHTER hebt in erster Linie die physikalische Wirkung des Kalk- bzw. Eisenzuschlages hervor, dergegenüber nach ihm die chemische Wirkung etwas zurücktritt. In diesem Punkte kann man anderer Ansicht sein; es darf die große Bedeutung der chemischen Wirkung nicht hinter die der physikalischen Wirkung gestellt werden.

Weitere Arbeiten haben die Vorgänge bei dem Verblaserösten noch geklärt, so z. B. die Arbeit von JOHANNSEN über die Frage der Bildung der Plumbate, wie sie der Theorie von BORCHERS zugrunde liegt und wie sie von A. KRAFT von neuem vertreten worden war — Dissertation, Klausthal. Eine Frage nur ist heute noch nicht geklärt, nämlich, ob für das Verblaseverfahren das Eisenoxyd oder der Kalk günstiger wirkt, eine Frage, die für die Praxis nicht von großer Bedeutung ist. Denn hier wird man die Entscheidung, ob man Kalk oder Eisenoxyd als Zuschlag verwendet, vom rein wirtschaftlichen Standpunkte aus treffen, da man im allgemeinen das Material als Zuschlag benutzen wird, das an Ort und Stelle billiger zu haben ist, so wird in den meisten Fällen der Kalk bevorzugt werden.

Rostvorrichtungen.

Die Röstung von eigentlichen Bleierzen geschieht in der modernen Praxis grundsatzlich nach dem Verfahren der Windröstung, d. h entweder durch direktes Verblasen oder bei größeren Schwefelgehalten durch Verblasen nach erfolgter Vorrostung. Letztere erfolgt grundsatzlich in Flammöfen. Die Rostung in Haufen, Stadeln, Schachtöfen und Flammofen wird nur noch ausnahmsweise zur Röstung bleiarmer kiesiger Erze und Zwischenprodukte angewendet.

Die Haufenröstung kommt nur ausnahmsweise für schwefelkiesreiche bleiarme Stückerze oder aus Erzklein kunstlich hergestellte Stockel sowie gelegentlich für den sog Bleistein, ein im Hochofen fallendes, schwefelreiches Nebenprodukt, in Anwendung Man schüttet zu diesem Zweck die genannten Erze oder Bleisteine zu Haufen von sehr verschiedenem Inhalt (50—500 *t*) auf einem Holzbett in der Weise auf, daß die Stückgroße des Materials nach oben abnimmt Die Haufen werden mit Erzklein abgedeckt. Zur Regulierung des Luftzuges dienen bei dem Aufbau der Haufen ausgesparte Kanale Die Haufenröstung hat den Vorteil, keine besondere Anlage zu erfordern, ist aber wegen ihrer langen Dauer, der ungenügenden Entschweflung, der Belästigung der Nachbarschaft durch die entstehenden Gase und der Gefahr des Auslaugens von Silber- und Kupfersulfat durch die atmosphärischen Niederschläge im allgemeinen zu verwerfen Sie steht deshalb meist nur ausnahmsweise in von der Kultur entfernteren Gegenden zu vorübergehenden Zwecken in Anwendung.

Man verwendet die Haufenröstung in Deutschland auf den beiden Bleihütten des Unterharzes, HERZOG-JULIUS-HUTTE bei Goslar und FRAU-SOPHIEN-HÜTTE bei Langelsheim. Die sog. Bleierze des Unterharzes sind komplexe Erze, die sich nicht aufbereiten

lassen, die neben etwa 10% *Pb*, 20% *Zn*, 0,5% *Cu* und 6% *Fe* als Sulfide 35—38% Baryt enthalten. Durch die sulfatisierende Röstung in Haufen, bei der mit möglichst niedriger Temperatur gearbeitet wird, sucht man das Zink möglichst in neutrales und basisches Zinksulfat überzuführen, das man aus dem Rostgut auslaugt. Man erhält auf diese Weise ein an Zink ärmeres Rostgut und Laugen, die auf Zinkvitriol zugute gemacht werden. Das Rostgut enthält 15% *Zn* neben 13,5% *Pb*, 0,4% *Cu*, 6,7% *Fe* und 5,9% *S*. Das Verfahren dieser beiden Hütten hat sich bis jetzt anderen Verarbeitungsverfahren dieser Erze gegenüber als wirtschaftlich vorteilhafter erwiesen

Die Stadelröstung unterscheidet sich von der Haufenröstung hauptsächlich dadurch, daß sie in ganz oder teilweise von Mauerwerk umschlossenen Räumen vor sich geht. Die Stadelröstung besitzt dieselben Nachteile wie die Haufenröstung, wenn auch in etwas geringerem Grade. Sie wird ebenfalls nur ausnahmsweise angewendet.

Die Schachtöfen finden zur Röstung von armen Bleierzen nur dann Anwendung, wenn die Röstgase von kiesigen bzw. von gleichzeitig kiesigen und blendigen Bleierzen zur Schwefelsäurefabrikation dienen sollen oder sonst unschädlich gemacht werden müssen. Die Erze müssen zu diesem Zweck arm an Blei sein, da sie sonst zu leicht sintern. Je nachdem die Erze in Stückform oder in Pulverform vorliegen, werden sie in sog. Kilns und in Schüttöfen oder Plattenofen abgeröstet. Die zur Abröstung von Stückerzen dienenden Kilns sind $1^1/_2-4^1/_2$ *m* hohe Schachtofen von rechteckigem oder quadratischem Querschnitt mit freiem Schachtraum. Bei den Schüttöfen, die nach dem Erfinder auch Gerstenhöfer-Ofen genannt werden, ist der Schachtraum mit horizontal liegenden prismatischen Tonstäben von 3eckigem Querschnitt ausgesetzt, wodurch das herabfallende Gut aufgehalten und zu längerem Verweilen im Schachtofen gezwungen wird. Indessen ist die Röstung bei bleiischen Erzen unvollkommen, so daß eine Nachröstung erforderlich ist. Sie werden heute nicht mehr verwendet. An ihre Stelle sind die Plattenöfen getreten, soweit die oben angegebenen Bedingungen gegeben sind. Die Plattenöfen sind Schachtöfen, bei denen das Erz durch Hand oder durch Maschinenkraft über mehrere übereinander angeordnete 4eckige oder runde Platten dem Luftstrome entgegen von oben nach unten transportiert wird (s. auch Kupfer) In beiden Fällen ist kein Brennstoff erforderlich, da nach dem einmaligen Anzünden des Erzes die Verbrennung durch den in ihm vorhandenen Schwefel unterhalten wird

Die Röstung in Flammofen war für Bleierze vor Einfuhrung der Verblaseverfahren der allgemein gebrauchliche Weg der vollständigen Abröstung der Bleierze Heute ist diese Art der Röstung fast allgemein aufgegeben worden Man verwendet jetzt die Flammöfen nur noch zur Vorrostung der Bleierze für die Verblaseprozesse, d h in denjenigen Fallen, in welchen der Schwefelgehalt des Erzes für den nachfolgenden Verblaseprozeß zu hoch ist Man unterscheidet die Flammofen in sog Handröstofen, bei denen die Bewegung und das Durcharbeiten des zu rostenden Erzes durch Handarbeit erfolgt, und in mechanische Ofen, bei denen diese Arbeit durch Maschinenkraft bewirkt wird. Die Handofen werden in fortgeschrittenen Werken kaum noch gebaut werden, da die Röstung in ihnen teurer ist als in den Maschinenöfen und — was auch stark ins Gewicht fällt — die Arbeiter der schadlichen Einwirkung der Röstgase mehr ausgesetzt sind. Die einzige für die Handrostung in Betracht kommende Art Flammofen ist der Fortschauflungsofen, welcher einen kontinuierlichen Betrieb gestattet, wahrend die alteren Krählofen mit diskontinuierlichem Betrieb ganz unberucksichtigt bleiben konnen

Der Fortschauflungsofen ist dadurch charakterisiert, daß die zu röstenden Bleierze durch eine in der Nähe des Fuchses befindliche Offnung im Gewölbe der Erhitzungskammer in diese aufgegeben und von dort allmahlich den Feuergasen und der Luft entgegen bis zur Feuerbrücke fortgeschaufelt werden, wo sie

entweder pulverförmig oder, nachdem sie in einem Sumpfe zusammengeschmolzen sind, in verschlacktem Zustande gezogen werden. Eine Nutzbarmachung der Röstgase auf Schwefelsaure ist ausgeschlossen, da die Gase zu stark verdünnt und verunreinigt sind, sie werden daher durch den Fuchs entsprechend hohen Essen zugeführt. Der Ofen wird in seiner Länge so gehalten, daß das Bleierz, das vor den einzelnen Arbeitsoffnungen bestimmte Zeiten liegen bleibt, um durchgearbeitet zu werden, an der Feuerbrücke als vollständig abgerostetes Material gezogen werden kann.

Ein derartiger Fortschauflungsofen zur Staubrostung ist in Abb. 142–144 dargestellt Darin bedeuten *m* Arbeitsoffnungen, *E* Erhitzungskammer, *f* die hohle, durch Luft gekuhlte Feuerbrücke, *F* die Feuerung, *H* den Herd, *a* ist die Chargieroffnung, *d* sind Kanale zum Aussturzen des gerosteten Gutes in den Raum *e* Die Feuergase treten aus der Erhitzungskammer durch den Fuchskanal *z* in zwei über dem Gewolbe der Kammer und Rostfeuerung hinlaufende Kanale *b b*, aus welchen sie durch den Kanal *c* in die Esse gelangen. Der Ofen stand in Přibram zum Rosten von blendehaltigen Bleierzen in Anwendung Die Lange der Ofen richtet sich nach dem Schwefelgehalte des Erzes, je größer der Schwefelgehalt ist, umso langer wird der Ofen gebaut. Fur Bleierze genügt ein Ofen mit 13 *m* Länge des Arbeitsraumes. Die Breite des Herdes wahlt man so groß als möglich, da mit ihr die Leistungsfahigkeit des Ofens wachst Für die Breite des Herdes ist aber eine obere Grenze gegeben, die abhängig ist von der Lange der Gezahe bzw. der Moglichkeit, diese Gezahe zu bedienen

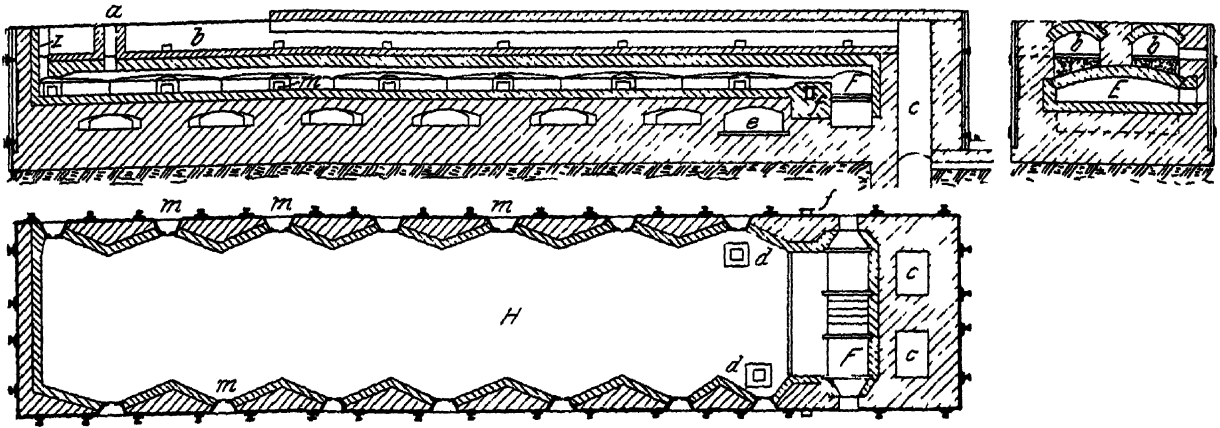



Abb 142 bis 144 Fortschauflungsofen

Sie liegt etwa bei 4,90 *m* Das Durchsetzquantum eines solchen Ofens fur die Bleierzrostung betragt 9–12 *t* in 24h bei einem Brennstoffverbrauch von 15–30%, je nach der Art der Erze und der Gute der Kohle

Dieselben Ofen werden auch verwendet zur Vorrostung der Erze für die Verblaseverfahren, wobei man den Schwefelgehalt nur auf 7–8% herab abrostet. Bei reinen Bleierzen, die arm an Schwefel sind, gibt man das Erz an der Feuerbrücke auf und transportiert es mit dem Gase nach dem Fuchse zu, wo es gezogen wird

Um die Kosten fur die Bleierzrostung zu verbilligen, hat man namentlich in den Vereinigten Staaten die Flammofen mit Handarbeit durch solche mit maschinellen Rühr- und Transporteinrichtungen ersetzt Es wurden Ofen, wie der weiter unten behandelte ROPP-Ofen und andere Flammofen, mit Maschinenbetrieb angewendet, wie sie z B unter Kupfer ausführlicher behandelt sind. Auf sie hier im einzelnen näher einzugehen, erübrigt sich, da ja die Rostung in Flammofen fur Bleierze nahezu vollstandig durch die Verblaseverfahren ersetzt worden ist.

Dagegen spielen die mechanischen Flammofen eine große Rolle bei der Vorröstung der Bleierze fur die Verblaseverfahren Von den hierfur gebrauchlichen mechanischen Ofen ist in erster Linie der HEBERLEIN-Ofen zu nennen. Er besteht im wesentlichen aus einem kreisformigen, rotierenden Teller, der von einem festen Gewolbe überspannt ist. Die Bewegung des Herdes wird durch Zahnradgetriebe oder durch eine Kette ohne Ende bewirkt Die Fortbewegung des durch einen

Trichter im Gewölbe in der Mitte des Ofens, aber etwas exzentrisch aufgegebenen Materials erfolgt durch einen feststehenden Krählarm mit schräg gestellten Krählen. Letztere sind flache Eisenstäbe, die in dem Krählarm verstellbar sind, damit sie bei fortschreitendem Verschleiß weiter benutzt werden können. Der Herd hat bei neueren Ofen 8—9 *m* Durchmesser. An seiner Peripherie taucht er mittels seines nach unten umgebogenen Randes in einen Sandkasten, um eine unbeabsichtigte Abkühlung des Herdes zu verhindern. Die Luftzuführung erfolgt durch den Rost und besondere kleine Türen, die durch vorgesetzte Bleche ganz oder teilweise verschlossen werden können. Neue HEBERLEIN-Ofen baut man in ziemlicher Hohe über dem Boden. Hierdurch gewinnt man den nötigen Raum für die Bedienung des Antriebs und kann ferner das Röstgut in gemauerte Behälter austragen, in welchen es durch einen Wasserschauer angefeuchtet wird. Die Form und Konstruktion des HEBERLEIN-Ofens ist aus Abb. 145 und 146 ersichtlich. Die Leistung

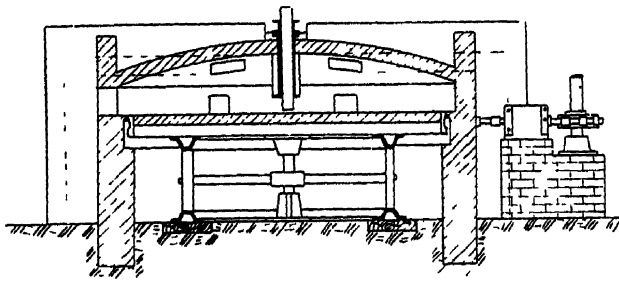



Abb 145

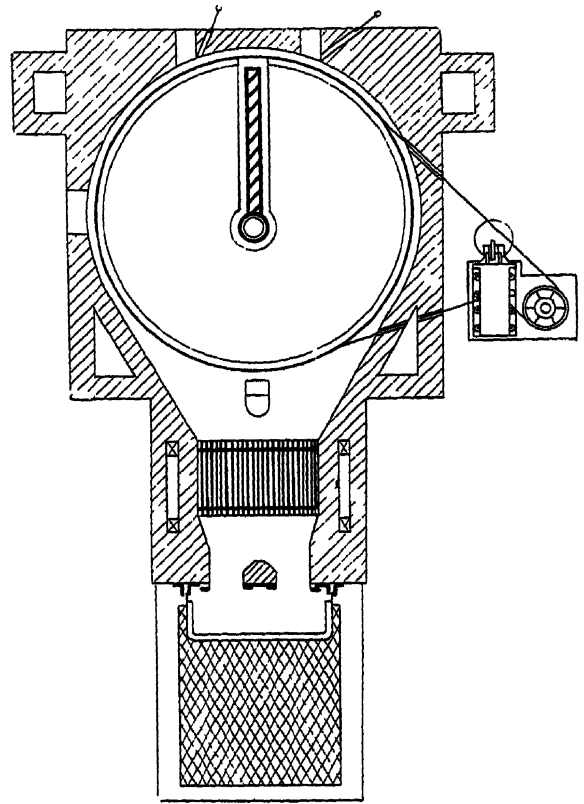



Abb. 146

HEBERLEIN-Ofen

der Ofen wechselt mit der Natur der Erze Bei gewöhnlichen Bleierzen mit 50—60 % Blei und 14—18 % Schwefel kann man die durchschnittliche Leistung zu 50—60 *t* pro 24^h annehmen, wobei der Brennstoffverbrauch 6—8 % betragt INGALLS gibt in seinem Werk „Lead Smelting and Refining", 1906, die Leistungsfahigkeit bei Erzen mit 20—23 % *S* auf 80000 Pfd = rund 36 *t* und den Kohlenverbrauch mit 22,5 % an Diese Zahl ist zu hoch gegriffen Erze mit 20 % Schwefel sollten sich mit einem Kohlenverbrauch von 10—12 % (je nach der Gute der Kohle) gut abrosten lassen Die Schwierigkeit der Abrostung von schwefelreichen Erzen im HEBERLEIN-Ofen durfte meistens darauf zurückzufuhren sein, daß das Oxydationsvermogen des Ofens durch die massenhafte Entwicklung von schwefliger Saure geschwacht wird Es ist demnach in solchen Fallen fur eine reichlichere Zufuhr von Oxydationsluft zu sorgen, oder man kann auch die Gase zur schnelleren Entfernung der schwefligen Saure absaugen Die Zahl der Umdrehungen wird von COLLINS auf 4 pro Minute angegeben, was zu hoch erscheint In Mazarron (Spanien) hat man mit einer Umdrehung in 2′ die besten Ergebnisse erzielt

SCHIFFNER — KOGLER, Taschenbuch fur Berg- und Huttenleute 1924, S 1258 macht folgende Angaben· 1 Ofen mit 6 *m* ⌀ 3′ Umdrehungszeit, 30—50 *t* Durchsatz in 24^h, 80—100 *mm* Hohe der Beschickungsschicht, 3—4 *PS* Kraftverbrauch, 1—2 Mann Bedienung einschließlich Anfuhr, 3—7 % Brennstoffverbrauch auf den Durchsatz, Temperatur 750°; 2 Beim Ofen mit 8 *m* ⌀ sind die Zahlen folgende 3′, 60—100 *t*, 60—100 *mm*, 4—5 *PS*, 2—3 Mann, 3—7 %, 750° Die Ofen dienen in diesem Falle nur zur Einleitung der Sulfatisation und Abrostung um 1—2 % *S*, unter Umstanden auch um etwas mehr, wenn es erforderlich ist Sind die Schwefelgehalte hoher als 12 % *S*, so werden die Durchsatzzahlen naturlich geringer werden

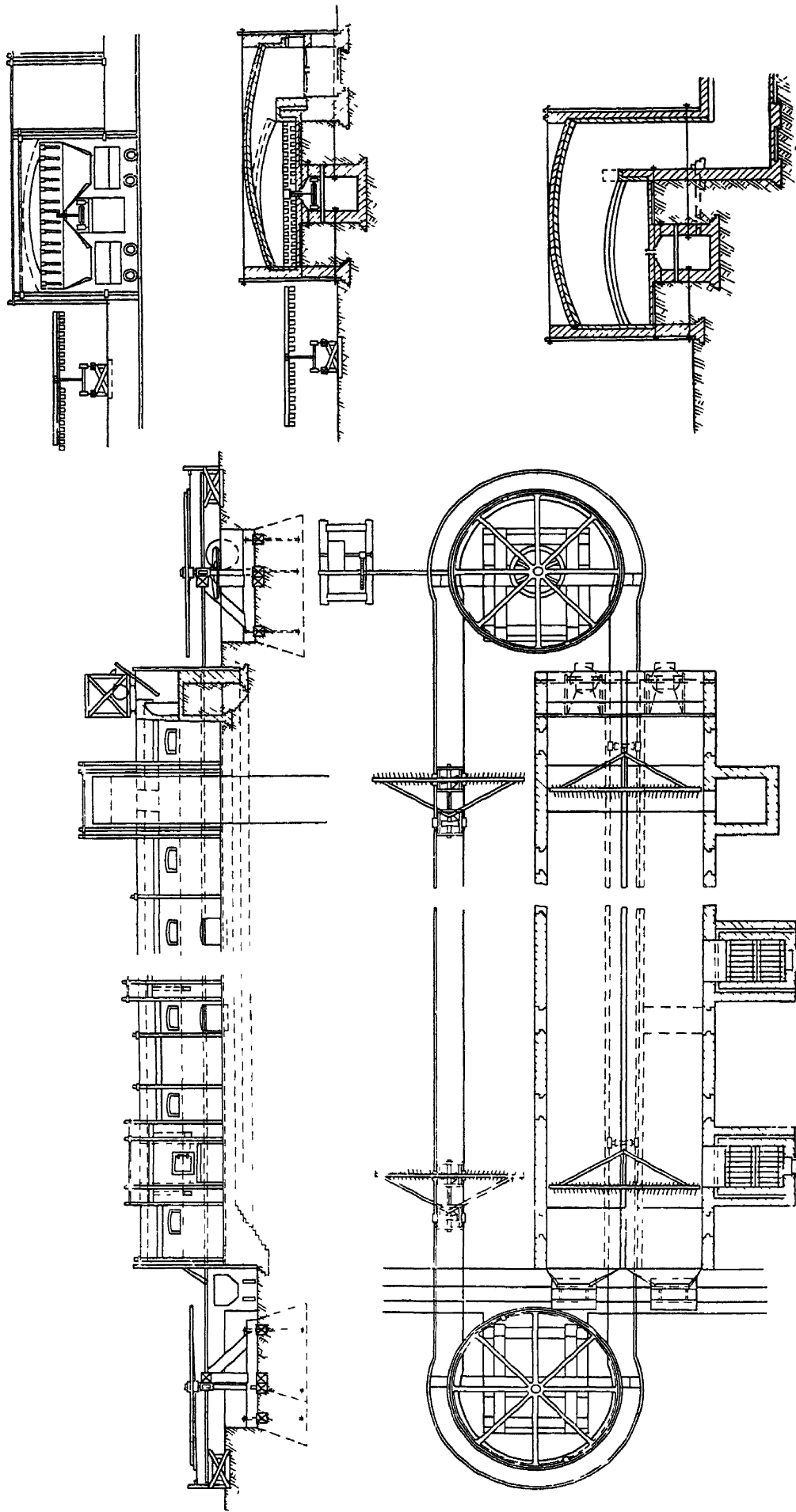



Abb 147 bis 151 Ropp-Ofen

In einigen australischen und amerikanischen Werken ist zur Vorröstung der GODFREY-Ofen in Gebrauch. Er besitzt wie der HEBERLEIN-Ofen einen rotierenden Herd und feststehende Krähle, unterscheidet sich aber von dem HEBERLEIN-Ofen dadurch, daß Herd und Gewölbe ringförmig sind und aus dem Gewölbe ein Sektor ausgeschnitten ist In letzterem ist der feststehende Krählarm angebracht. Der Zweck dieser Vorrichtung ist, die Krähle kühl zu halten und den Erzen beim Umwenden frische Oxydationsluft zuzuführen. Diesem Vorzug dürfte indessen der Nachteil gegenüberstehen, daß man die Ofentemperatur und die Regulierung der Luftzufuhr nicht in dem Grade wie bei dem HEBERLEIN-Ofen in der Hand hat.

Für bleiärmere Erze soll sich auch der ROPP-Ofen recht gut bewährt haben Dieser Ofen ist in Abb. 147 bis 151 dargestellt Sein Herd hat die Form eines gewöhnlichen Handröstofens, ist aber in seiner Längsachse mit einem Schlitz versehen, durch welchen in bestimmten Abständen voneinander 6 Paar vertikaler Arme hindurchragen, die an 4rädrigen, auf Schienen unter dem Herd laufenden Wagen befestigt sind. Jedes Paar trägt einen sich über die ganze Herdbreite erstreckenden Arm, dessen Krahle in einem Winkel von 45° zur Ofenachse stehen. Die Krähle treten von der Fuchsseite ein und bewegen das hier automatisch aufgegebene Erz der Flammenrichtung entgegen nach der Austragsöffnung, von wo es in untergeschobene Wagen fällt. Einlaß- und Austrittsoffnungen sind durch schwingende Türen verschlossen. Nach dem Verlassen des Ofens kehren die Krähle auf einer außerhalb liegenden Bahn zur Eintrittsoffnung zurück. Der Antrieb der Wagen erfolgt durch ein Stahldrahtseil, welches über 2 Seilscheiben läuft. Die Feuerung des Ofens erfolgt in dem abgebildeten Ofen von vier seitlichen Rosten. Die Ofen werden in 3 Großen gebaut. Der hier dargestellte hat 45 710 *mm* Länge bei 4267 *mm* Breite und soll 7—8 *PS* verbrauchen und 45—80 *t* Material mit einem Kohlenverbrauch von etwa 13% durchsetzen. Von dem Durchsatz ist hier wohl noch das Gewicht der Zuschläge abzuziehen, um auf das Erzquantum zu kommen. Auch ist der Grad der Entschweflung nicht angegeben. Die genannten Ofen stehen auf den SELBY-Werken (Californien) und auf den Werken der BROKEN-HILL PROPRIETARY CO zu Port Pirie in Australien in Anwendung. Dort will man bei 55%igen Konzentraten und $27^1/_2$% Zuschlägen einen Durchsatz von 100 *t* Material erreicht haben. Natürlich ist auch die Verwendung anderer Flammöfen mit mechanischen Rühr- und Transportvorrichtungen fur die Vorrostung für die Verblaseverfahren moglich.

Schließlich sind noch die rotierenden Zylinderöfen zu erwähnen, die bekanntlich zur Rostung von Kupfererzen und zur chlorierenden Röstung von Silbererzen mit Erfolg in Anwendung gebracht sind. Von diesen Ofentypen ist beispielsweise der kontinuierlich wirkende OXLAND-Ofen in Laurium (Griechenland) langere Zeit versucht worden, hat aber keine befriedigenden Ergebnisse geliefert Die Schwierigkeiten liegen bei den rotierenden Zylinderöfen vor allem in der ungenügenden Regulierung der Temperatur und der starken Flugstaubbildung Nach COLLINS soll die Menge des Flugstaubes bei diesen Öfen selten weniger als 5%, häufig aber 10—15% des Erzgewichtes betragen Allein dieser Umstand muß genügen, die Verwendung der zylindrischen Ofen fur die Bleierzrostung auszuschließen

Apparate zur Windröstung

HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahren Die Windrostung erfolgt je nach Art des angewendeten Verfahrens in Konvertern oder in Sintermaschinen. Die ersten für das H-H-Verfahren benutzten Konverter hatten konische Form und faßten $1^1/_2$—2 *t* Im Laufe der Zeit hat man die Abmessungen der Töpfe vergrößert und gibt ihnen jetzt gewöhnlich die Form flacher Kessel mit einem Fassungsraum bis zu 20 *t* Der Unterschied der kleinen Topfe bezüglich der Betriebskosten gegenüber den großen ist nicht so bedeutend, wie man erwarten sollte, was besonders in dem Umstand begründet ist, daß die nachfolgende Zerkleinerung des gesinterten Röstgutes umso

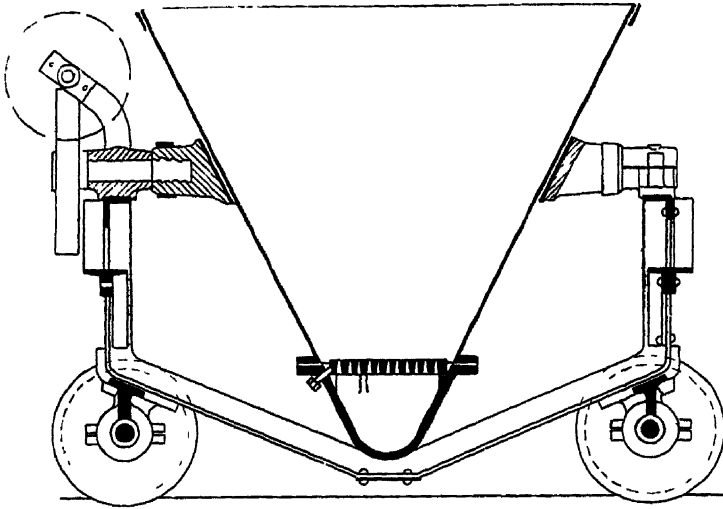



Abb. 152 Konverter.

leichter ist, je kleiner die Abmessungen des erzeugten Blockes sind Abb 152 stellt einen kleinen Konverter dar, wie er zu Laurium in Betrieb steht. Der Topf besteht aus Gußeisen Der Wind wird durch eine Offnung im Boden eingeführt. In einiger Hohe uber ihm befindet sich ein Sieb, auf das die Erzmasse zu liegen kommt. Bedeckt ist der Konverter gewohnlich mit einer abnehmbaren Haube aus Eisenblech, die einige Türen und die Abzugsrohre fur die Röstgase enthält Auf manchen Werken werden die Konverter auf Wagen montiert und stehen in gemauerten Kammern, aus welchen sie zum Zwecke der Entleerung herausgefahren werden. Vorteilhafter hat sich an Stelle der dargestellten konischen Form des Konverters auch für die kleinen Konverter die Halbkugelform und ein Sieb, das nach oben zu gewölbt ist, erwiesen. Die übliche Form der großen Töpfe, wie man sie auf neueren Werken findet, ist aus Abb. 153 ersichtlich, die einen Konverter auf dem Werke zu Pertusola darstellt.

SCHIFFNER macht an der oben schon angegebenen Stelle folgende Angaben über die gebräuchlichen Konverter, *a)* tiegelförmige, *b)* kesselförmige.

Form	*a* Tiegel	*b* halbrunde Kessel
Durchmesser	1,0 *m*	1,4–2,5 *m*
Hohe	1,0 „	1,3–1,5 „
Abstand des Siebbodens von der Oberkante	0,7 „	0,6–0,7 „
Einsatz . .	1,0 *t*	1 1/4–10 *t*
Verblasedauer	2,5–3h	2,5–10h
Winddruck	300-500 *mm WS*	300–500 *mm WS*
Windverbrauch .	im Maximum 35 m^3/Min	im Maximum 35 m^3/Min
Schwefelgehalt im aufgegebenen Material	ohne Vorrostung 12–15 %	ohne Vorrostung 12–15 % *S*
„ „ „ „	mit Vorrostung 8–12 %	mit Vorrostung 8–12 % *S*
Bedienung .	3 Mann fur 5 Tiegel	3 Mann fur 12 kleine oder 2 große Konverter
Abrostungserfolge	1,5–2 % Gesamtschwefel	1 1/2–5 % Gesamtschwefel
SO_2-Gehalt der Abgase	1,5–2 *Vol-%*	bei kleinen 1,5–2,5 *Vol-%* SO_2, bei großen bis 5,2 *Vol-%* SO_2
Temperatur der Gase	etwa 120°	etwa 120–150°

Zur Ausführung der Arbeit bei der Verwendung großer Konverter beschick man zunachst das Konvertersieb mit einer kleinen Schicht von rotglühendem Erz welches direkt dem Rostofen entnommen wird und dazu bestimmt ist, die ubrig Charge anzuzünden und so die Reaktion einzuleiten. Hierauf gibt man die durcl Lagerung oder Anfeuchtung abgekühlte Charge in mehreren Schichten auf, wobei man jedesmal wartet, bis das Feuer durch die betreffende Schicht aufgestiegen ist Man fährt in dieser Weise fort, bis der Konverter voll ist Zu Anfang bläst man sehr vorsichtig mit geringer Pressung (etwa 10 *cm* Wassersäule). In dem Maße, wie die Fullung des Konverters fortschreitet,

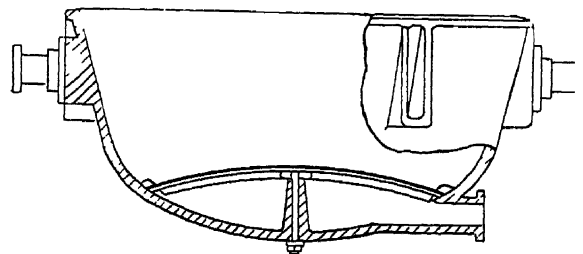



Abb. 153. Konverter

steigert man die Pressung, bis sie bei gefulltem Topf etwa 50–60 *cm* beträgt Das Verblasen dauert bei gut vorbereitetem Erz etwa 8^h. Die Hauptaufmerksamkeit des Arbeiters ist darauf zu richten, daß das Feuer im Konverter gleichmäßig aufsteigt und daß keine Hohlräume entstehen, da diese zu starker Bleiverflüchtigung Anlaß geben, während die angrenzenden Teile der Beschickung ungeröstet bleiben Durch Zusammenstoßen der Beschickung mit eisernen Stangen werden etwa gebildete Hohlräume beseitigt. Die Oberfläche der Beschickung soll bis zur Beendigung der Röstung möglichst kühl gehalten werden, um die Bleiverflüchtigung auf ein Minimum einzuschränken Wenn die Charge richtig geröstet ist bzw. die richtige Zusammensetzung hat, erhalt man einen porösen und gut zusammengesinterten Kuchen, welchen man auf den Boden oder auf eiserne Konusse fallen läßt, um sie in mehrere große Stücke auseinanderzubrechen, welche man mittels Hammer und Brecheisen auf eine für die Hochofen passende Stückgröße zerkleinert. Zusammengeschmolzene Partien im Rostgut sind, ein richtiges Blasen vorausgesetzt, auf eine mangelhafte Vorröstung oder einen Überschuß von Kieselsäure zurückzuführen; einen übermäßigen Prozentsatz von ebenfalls mangelhaft geröstetem Pulver erhält man bei einem Überschuß von Basen oder einem Mangel an Schwefel (unter etwa 6%). Im allgemeinen arbeitet man auf eine Singulosilicatschlacke hin, wobei die gewöhnlichen Basen Kalk und Eisen einander bis zu einem gewissen Grade vertreten konnen und die Rücksichten auf die spätere Verschmelzung im Hochofen maßgebend sind.

So setzt man beispielsweise in Trail (*Transact Americ Inst Mining Eng.* **41**, 740 [1910]), Britisch-Columbien, das als ein typisches Beispiel für das normale H.-H.-Verfahren dienen kann, die Beschickung so zusammen, daß sie folgender Analyse entspricht: *Pb*·40–44%, *S*: 10–13%, SiO_2.8–11%, *CaO*.7–10% und *Zn* weniger als 10%. Das vorgeröstete Produkt enthalt 7% Sulfidschwefel und $1^1/_2$% Sulfatschwefel. Nach den Erfahrungen in Trail ließen sich Chargen mit mehr als 45% Blei nicht gut verblasen, da das Konvertgut in diesem Falle zu schwefelreich war.

Auf deutschen Hütten geht man indessen mit dem Bleigehalt ev. auch bis über 50%. Immerhin treten, wenn man mit dem Bleigehalt über 46% hinausgeht, leicht Ausscheidungen von metallischem Blei ein, die man gerne vermeidet, obgleich es genug Hüttenleute gibt, die solche Ausscheidungen nicht fürchten bzw ihren Einfluß auf die Bleiverfluchtigung bestreiten.

Zur Berechnung der Beschickungen fur den Verblaseprozeß gibt LANGE – DAMMER, Chemische Technologie der Neuzeit, Bd II, S 573, 1911 – eine Methode an, die davon ausgeht, daß man fur die Beschickungsberechnung ein Singulosilicat, Base *O* Saure *O* = 1 1, bei einem Zinkgehalte uber 10% eine etwas saure Silizierungsstufe, Base *O* Saure *O* = 1 : 1,5, bei Neigung der Beschickung zum Zusammensintern infolge Ferritbildung eine etwas basische Silizierungsstufe, Base *O* Saure *O* = 1,5 1, und gleichzeitig einen bestimmten Bleigehalt der Beschickung wahlt und daraus rechnerisch die Menge der Zuschlage an Kalk und Kieselsaure berechnet Diese Methode gibt aber unter Umstanden – wie dies auch in dem durchgerechneten Beispiele der Fall ist – bei der nachfolgenden Berechnung der Hochofenbeschickung Schlacken, die fur den Hochofenprozeß nicht gunstig zusammengesetzt sind Es ist daher meist vorteilhafter, zuerst die Hochofenbeschickung zu berechnen und dann unter moglichster Berucksichtigung der fur den Hochofenprozeß benotigten Zuschlage die Zusammensetzung der Verblasebeschickung zu berechnen, so daß bei der letzteren nicht mehr Zuschlage gegeben werden, als bei dem nachfolgenden Hochofenprozeß unbedingt gegeben werden mußten Man wird also in der Praxis die Beschickung der Konvertercharge moglichst so wahlen, daß man bei der nachfolgenden Schmelzung im Hochofen mit einem Minimum von Zuschlagen auskommt Falls pulverformige Eisenzuschlage zur Verfugung stehen, wird man diese, sofern dies der Schwefelgehalt des Roherzes zulaßt, gern im Konverter zusetzen, um ein im Hochofen direkt ohne weitere Zuschlage verschmelzbares Produkt zu bekommen Der moglichst weitgehende Zusatz der fur den Hochofen benotigten Zuschlage im Konverter und ihre moglichst weitgehende Verschlackung im Verblaseprozeß wirkt naturlich sehr gunstig auf den Hochofengang und die Leistung des Hochofens ein

SAVELSBERG-Verfahren Es unterscheidet sich vom normalen H.-H -Verfahren lediglich durch das Fortlassen der Vorrostung Das rohe Erz wird zu diesem Zweck mit Kalkstein und Quarz – soweit diese Bestandteile nicht bereits in den Erzen vorhanden sind – gemischt und direkt in den Konverter aufgegeben. Das SAVELSBERG-

Verfahren hat dem H.-H.-Verfahren gegenüber den Vorteil, daß die Vorröstkosten fortfallen. Andererseits muß die Operation des Verblasens langsamer und mit mehr Vorsicht erfolgen, um starke Bleiverflüchtigungen und ein vorzeitiges Schmelzen der Beschickung zu vermeiden.

Während man, wie oben gesagt, gut verröstete Chargen in etwa 8^h fertig bläst, dauert das Verblasen nach dem SAVELSBERG-Verfahren bei großen Konvertern und je nach dem Schwefelgehalt der Beschickung $12-18^h$. Die Grenze des Schwefelgehaltes, bei welchem das H-H-Verfahren ökonomischer wird als das SAVELSBERG-Verfahren, hängt in erster Linie von Qualität und Preis der für den Rostprozeß verwendeten Kohle und auch von der Menge der Zuschläge ab. Nach Erfahrungen der Praxis fängt der SAVELSBERG-Prozeß an unrentabel zu werden, wenn der Schwefelgehalt der Beschickung (Erz+Zuschläge) über 10% hinausgeht. Die beim direkten Verblasen verwendeten Konverter sind mit den beim H.-H.-Verfahren benutzten mehr oder weniger identisch. Die Abbildung eines Konverters, der in Ramsbeck in Betrieb stand, zeigt Abb. 154. Eine typische Charge im Ramsbecker Betrieb setzte sich zusammen aus 100 Tl. Bleierz, 10 Tl. quarzigem Silbererz, 10 Tl. Eisenspat und 19 Tl. Kalkstein, die gut zusammengemischt und mit 5% Wasser angefeuchtet wurden. Nach SAVELSBERG (INGALLS, Lead Smelting and Refining) ist die beste für die Verblasearbeit geeignete Korngröße 3 *mm*, doch sind auch mit gröberen Korngrößen gute Ergebnisse erhalten worden. Nach neueren Erfahrungen braucht man überhaupt bezüglich der Korngröße der Beschickungen beim Verblasen nicht sehr ängstlich zu sein. Ein gröberes Korn, besonders der Zuschläge, trägt im Gegenteil zur Auflockerung der Charge und damit zur Beschleunigung des Betriebes bei, ohne die Qualität des Röstproduktes herabzusetzen. Ein etwa unzersetzt durchgehender Überschuß an Zuschlägen ist unschädlich, da er bei Berechnung der Schachtofenschlacke in Abzug gebracht werden kann. Das SAVELSBERG-Verfahren ist heute in der Praxis nicht mehr in Anwendung. Aber man hat einiges von ihm in die Praxis des Verblasens übernommen. So gibt man unter geeigneten Verhältnissen rohes Erz, das den Vorröstofen nicht passiert hat, beim Verblasen im Konverter direkt auf das vorgeröstete Erz u. s. w.

Abb. 154. Konverter.

Das CARMICHAEL-BRADFORD-Verfahren besteht in einem direkten Verblasen von Bleierzkonzentrat mit Gips (10–35%). Der Prozeß wurde in Broken-Hill benutzt. Er ist wegen des höheren Preises von Gips nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig. Der Vorteil des Verfahrens, die Gase durch Zersetzung des Gipses an SO_3 anzureichern, läßt sich besser durch Anwendung des später noch zu beschreibenden Verfahrens von v. SCHLIPPENBACH erreichen.

Die Sintermaschinen von DWIGHT und LLOYD. Die Verblasearbeit in Konvertern, obgleich sie ein ungeheurer Fortschritt gegenüber den alten Rostmethoden ist, hat noch einige Nachteile, die zur Erfindung neuer Apparate geführt haben. Es sind dies in erster Linie der intermittierende Betrieb und zweitens die Kosten der Zerkleinerung des erhaltenen Röstgutes. Letztere sind selbst bei mechanischer Zerkleinerung bedeutend. Bei Zerkleinerung von Hand kommt hierzu noch die schädliche Einwirkung des entwickelten Staubes auf die Gesundheit der Arbeiter hinzu. Beide Nachteile werden durch die sog. Sintermaschinen beseitigt. Ihr Prinzip besteht darin, daß die auf einen beweglichen Rost aufgetragene Röstbeschickung durch einen Brenner entzündet bzw. erhitzt und Luft durch das Gemisch

hindurchgesaugt wird Man unterscheidet 3 Arten von Sintermaschinen· 1. die Trommelmaschine, 2 die geradlinige Maschine und 3 die horizontale Tischmaschine.

Die Trommelmaschine (Abb 155 und 156), wie sie auf der Hutte der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. zu Maurers, New Jersey, in Anwendung war, besteht aus einem horizontalen, rotierenden Zylinder von 3454 *mm* Durchmesser und 914 *mm* Breite, dessen Mantel einen endlosen Fischgratenrost von 762 *mm* nutzbarer Breite bildet Der Apparat ruht auf 2 Paar Friktionsrollen, deren eines von einem Motor angetrieben wird Im oberen Viertel des Apparates ist der Saugkasten angebracht, der mit einem Ventilator in Verbindung steht Das Material fallt aus einem Trichter in einer dunnen Schicht auf den aufsteigenden Rost und geht unter dem aus einer Reihe von Gas- oder Olflammen bestehenden Anzunder hindurch, durch welchen die Oberflache des aufgegebenen Erzes uber die ganze Breite des Rostes zum Glühen erhitzt wird. Die so begonnene Oxydationswirkung wird durch den durch die Erzschicht hindurchgesaugten Luftstrom bei seinem Fortgang uber den Saugkasten unterhalten und verstarkt. Bei einer Starke der Erzschicht von 100 *mm* und einem Unterdruck von 17 *cm* Wassersaule waren bei 50%igen Bleikonzentraten etwa 20′ fur die Vollendung der Sinterung erforderlich Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Apparates wird demnach so reguliert, daß die Sinterung eingetreten ist, wenn das Erz das entgegengesetzte Ende des Saugkastens erreicht. Nach vollendeter Sinterung wird das Gut von einem rostartigen Abnehmer abgehoben Die Leistung der Maschine betrug bei den obengenannten Erzen etwa 30 *t* taglich bei einem Kraftverbrauch von 12 *PS* und einer Abrostung bis auf $3^1/_2$% Schwefel Der Apparat ist heute wohl kaum noch in Anwendung

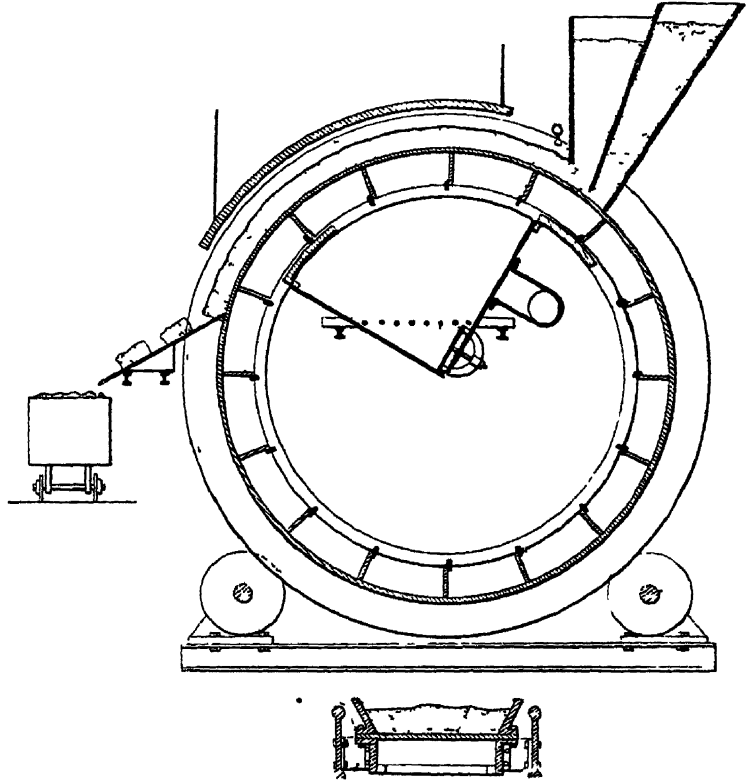



Abb 155 und 156 Trommelsintermaschine

Die geradlinige Maschine, Bandmaschine, stellt im wesentlichen ein endloses, aus zahlreichen kleinen Wagen bestehendes Transportband dar, das über Kettenrader läuft und so angeordnet ist, daß die Wagen an einer bestimmten Stelle ihres Umlaufes entleert werden Die Wagen sind mit 4 Rädern versehen und enthalten einen rostartigen Boden zum Tragen des Erzes.

Die Einrichtung ist aus Abb 157 ersichtlich, in welcher bedeuten *a* Erzbehalter, *b* Reguherschieber, *c* Transportband, *d* Mischer, *e* Wasserbrause, *g* Schornstein, *h* Entzundungsofen, *i* Rostwagen, *k* Saugrohr, *l* Saugkasten, *m* Kettenrad

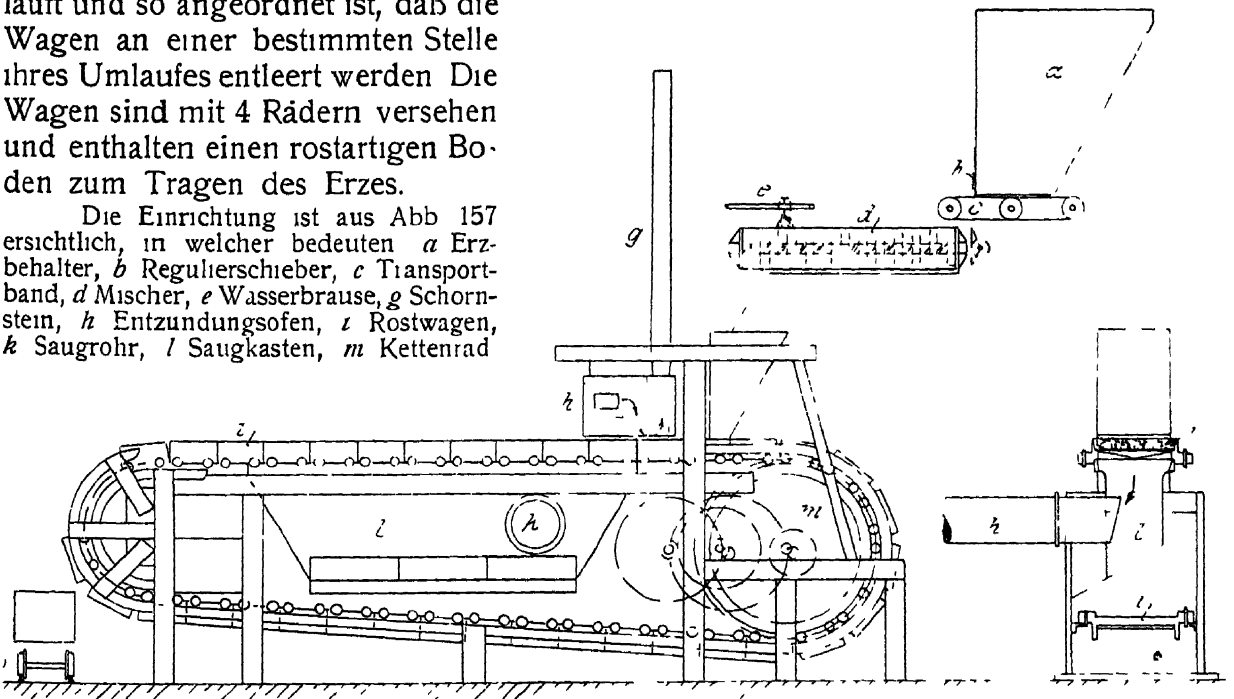



Abb 157. Geradlinige Sintermaschine

Der Entzündungsapparat besteht aus einem kleinen mit Kohle gefeuerten Ofen, an dessen Stelle natürlich auch Gas- oder Ölbrenner verwendet werden können. Der Saugkasten ist 3810 *mm* lang bei 762 *mm* Breite, entsprechend einer Fläche von 2,9 m^2.

Die Wirkungsweise ist ohne weiteres klar. Die Wagen werden durch das Kettenrad von der unteren auf die obere Bahn gehoben, gleiten unter dem Beschickungstrichter und dem Anzünder hindurch luftdicht auf dem Luftkasten hin und fallen darauf in Führungen, in denen sie umgekippt und zu ihrem Ausgangspunkt zurückbefördert werden. Die Maschine ist z. B. auf den Werken der OHIO und COLORADO SMELTING AND REFINING CO. zu Salida, Colorado, in Anwendung. Sie ist 9140 *mm* lang, und die Höhe der Erzschicht beträgt 100 *mm*. Es sollen 50 *t* Erz in 24^h von 17,7 auf 4% Schwefel mit einem Unterdruck von 26 *cm* Wassersäule verarbeitet werden. Die Maschinen erfordern 15—26 *PS*, die Geschwindigkeit der Röstwagen soll 203 *mm* pro 1′ betragen. Die Kosten werden zu M. 2,30 pro 1 *t* einschließlich Hin- und Rücktransport angegeben.

Die horizontale Tischmaschine (*Engin-Mining Journ.*, 13. August 1910), wie sie auf den Garfieldwerken angewendet wird, besteht aus einem ringförmigen Fischgrätenrost von 4571 *mm* äußerem und 2438 *mm* innerem Durchmesser, entsprechend einer gesamten Rostfläche von 11,7 m^2, von der 50% ausgenutzt werden. Der Tisch macht eine Umdrehung in 45′, und es werden auf dieser Maschine etwa 35 tons schwefelhaltiger Kupferkonzentrate von 30 auf 6% abgeröstet. Die Wirkungsweise der Maschine ist ohne weiteres klar, da sie die gleiche wie bei den beiden anderen Arten Maschinen ist.

Von diesen 3 Arten von Sintermaschinen ist die trommelförmige Maschine wohl nicht mehr in Anwendung. Während man in den Vereinigten Staaten der geradlinigen Maschine den Vorzug gibt, wendet man in Deutschland im allgemeinen die Tischmaschine an.

Abb. 158 und 159. Horizontale Tischsintermaschine.

Unabhängig von DWIGHT und Lloyd hat v. SCHLIPPENBACH auf der Binsfeldhammerhütte eine wesentlich verbesserte Tischmaschine geschaffen, die auf den deutschen Hüttenwerken allgemein mit Erfolg im Betriebe steht. Die Patente des Genannten sind in dem Besitze der METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. v. SCHLIPPENBACH teilt durch entsprechende Konstruktion seiner Maschine den Strom der Abgase in 2 Ströme, indem er die Gase aus der Anheizperiode und der Zeit der geringen Entwicklung schwefliger Säure und die Gase aus der Zeit der Hauptentwicklung der schwefligen Säure durch je einen Ventilator für sich absaugt. Der eine Gasstrom mit seinem geringen Gehalt an schwefliger Säure wird durch eine Esse abgeführt, während der an schwefliger Säure reiche Gasstrom einer Schwefelsäurefabrik behufs Verwertung und Unschädlichmachung der schwefligen Säure zugeführt wird.

Bei der ersten von v. SCHLIPPENBACH gebauten Sintermaschine (Abb. 158 und 159) besteht der Erzträger gleichfalls aus einem ringförmigen Herd, welcher unten durch einen Rost abgeschlossen und dadurch von einem darunterliegenden Kammerraum getrennt ist. Dieser Kammerraum ist in mehrere voneinander abgeschlossene Abteilungen geteilt, von denen jede durch eine Leitung mit einer Glocke in Verbindung steht. Herd mit Kammer und Leitungen ist um einen vertikalen Zapfen drehbar und wird außerdem durch die auf einem Schienenring ruhenden Rollen unterstützt. Der Tisch empfängt das Erz aus zwei hintereinander liegenden Trichtern. Der erste führt kaltes Erz zu, welches auf dem Rost zu liegen kommt, der zweite heißes Erz, welches das kalte in einer schwachen Schicht überdeckt. Es ist klar, daß das Anzünden auch auf andere Weise erfolgen kann und auch erfolgen muß, wenn keine Vorröstung des Erzes stattfindet. Bei der weiteren Fortbewegung des Tisches wird der Luftstrom in bekannter Weise von oben nach unten durchgesaugt, bis das Erz entschwefelt und agglomeriert ist. An dieser Stelle wird das Röstgut durch eine rostartige Platte von der Breite des Rostes abgehoben, wobei der Rost frei wird und nachgesehen sowie gereinigt werden kann. Um in der Zeit, wo der Rost frei von röstendem Erze ist, durch ihn nicht falsche Luft abzusaugen, ist folgende Einrichtung getroffen. Von jeder Kammerabteilung führt, wie vorher erwähnt, eine Leitung zu der Sammelstelle für die Gase. Letztere besteht aus einem Bodenteil, welches mit den Leitungen fest verbunden ist und mit diesen an der Drehung des Herdes teilnimmt, und einer fest aufgehängten Glocke. Die Verbindung der beiden Teile erfolgt durch einen ringförmigen Behälter, der mit Wasser, Sand od. dgl. gefüllt ist. An der inneren Wandung der Glocke ist eine schieberartige Platte befestigt, welche dicht auf dem oberen Rand des Bodenteils aufliegt und deren Dimensionen so gewählt sind, daß sie so weit die Mündungen der Leitungen bedeckt, als leere Rostabteilungen auf dem Herde vorhanden sind.

Die Maschinen auf der Bleihütte Binsfeldhammer der RHEINISCH-NASSAUISCHEN BERGWERKS- UND HÜTTEN-A.-G. zu Stolberg a. Rh. rösten in 24^h 45–50 *t* des im HEBERLEIN-Ofen vorgerösteten Materials ab (*Ztschr. angew. Chem.* **1913**, III, 600).

Um die oben angegebene Trennung der an schwefliger Säure reichen und armen Gase vornehmen zu können, ist der Apparat v. SCHLIPPENBACHS mit zwei Glocken versehen worden. Die Öfen enthalten unter den Rosten 24 Kammern, von denen 24 Rohre ausgehen. Durch Gabelung der Rohre können die Gase in zwei konzentrisch angeordnete Glocken geführt werden, die mit zwei getrennten Exhaustoren verbunden sind. Gegeneinander versetzte Sperrflachen schalten die 6 Kammern zwischen Abnehmer und Trichter aus und teilen die Gasströme der verbleibenden 18 Kammern in zwei Hälften, von denen die eine mit 4–5 *Vol.-%* SO_2 in die Innenglocke, die zweite mit nur 0,6–0,7 *Vol.-%* SO_2 in die Außenglocke geht. Man erreicht hierbei, daß von dem effektiv verbrennenden *S* 90% in die reichen und nur 10% in die armen Gase gehen.

Über die Maße und Leistungen von DWIGHT-LLOYD-Maschinen als Bandmaschinen sowie von solchen als Tischmaschinen, nach v. SCHLIPPENBACH gebaut, macht SCHIFFNER für Bleierze folgende Angaben:

a) Bandmaschine.

Gesamtabmessungen der Maschine 14 *m* lang, 4 *m* breit, 7 *m* hoch.

Länge der Gleitbahn 9,5 *m*, Anzahl der Rostschlitten 42, Länge der Rostschlitten 0,6 *m*, Breite derselben 1,0 *m*, wirksame Rostfläche 6,6 m^2, Zündofenfläche bei Koks- oder Kohlenfeuerung 0,25 bis 0,8 × 1,0 *m*, Fahrgeschwindigkeit 0,168–0,506 *m* in 1', Unterdruck bis 500 *mm WS*, Exhaustorleistung bis 500 m^3 auf 200° bezogen, Kraftbedarf der Maschine 3 *PS*, des Exhaustors 125 *PS* max., Leistung der Maschine für ein Bleierz bis 0,65 *cm* ⌀ mit 17,7% *S* bis 50 *t*, Rückfall 5%, Brennstoffzusatz 0%, Brennstoffverbrauch für den Zündofen 1%, erforderliche Bedienung 2 Mann, Beschickungshöhe 100 *mm*, Abröstung auf 4% *S*.

b) Tischmaschine

	Kleine Bauart	Große Bauart
Außerer Durchmesser (*mm*)	6040	9640
Innerer „ „	4000	7000
Mittlerer „ .	4750	8000
Herdbreite „ „	750	1000
Herdflache (m^2)	11,2	25,1
Anzahl der Kammern . . .	24	30
„ „ „ unter Saugwirkung	16	22
Nutzbare Herdflache (m^2) .	7,5	18,4
Fahrgeschwindigkeit in 1' (*m*)	0,126 – 0,378	0,184 – 0,552
Normale Umdrehungszeit in 1'	90	110
Zundofenflache (*mm*)	450 × 750	700 × 1000
Exhaustorleistung in 1' (m^3)	bis 300	bis 500
Unterdruck (*mm WS*) bezogen auf 200°	bis 500	bis 600
Kraftbedarf der Maschine (*PS*)	2,7	3 - 4
„ des Exhaustors (*PS*)	55	bis 110
Leistung der Tischmaschine		
Bleierze-Durchsatz (*t*) . .	30 – 35	60 – 70
Gesamtschwefel im Rohgut .	8 – 10%	
„ „ Agglomerat	2 – 2½%	
Ruckfall	bis 5%	
SO_2-Gehalt der Gase	0,5 – 5%	
Temperatur der Gase	130 – 170°	
Brennstoffverbrauch des Zundofens (*kg* Koks)	250	400 – 800
Bedienung (Mann) . .	2 – 3	3, einschl Abfuhr
(Schwefelreiche Bleierze müssen vorgerostet werden)		

Der Tischapparat hat sich im Laufe der Zeit weiterentwickelt. Die neueste Bauart des Apparates stellen die Abb 160 bis 164 dar

Abb 160 bis 163 DWIGHT-Apparat

Abb 164 DWIGHT-Apparat

Die Gasabfuhrung findet nach unten statt Die einzelnen Saugkasten werden in 3 Gruppen zusammengefaßt, derart, daß man die Gase von der Kammer, in der die Zündung stattfindet, die Gase aus der Periode der Hauptrostung, die also reich sind an schwefliger Säure und sich dementsprechend fur die Schwefelsaurefabrikation eignen, und schließlich die Gase aus der Periode der zu Ende gehenden Rostung und der Abkuhlung, die also arm an schwefliger Säure sind und demzufolge zur Esse abgefuhrt werden mussen, je durch einen entsprechend großen Ventilator absaugt Weiter ist es bei diesen Apparaten moglich, durch Versetzen der Blindscheiben zwischen den einzelnen Rohrstucken der Rohrleitung die Anzahl der Kammern, die ihre Gase an die Schwefelsaurefabrik abgeben, zu vergrößern oder zu verkleinern, je nachdem das Erz schwefelarm oder schwefelreich ist, also wahrend kurzerer oder langerer Zeit an schwefliger Saure reiche Gase liefert Schließlich sind die einzelnen Abteilungen wieder in der Weise mit Hilfe von Ventilen untergeteilt, daß je 2 oder je 3 Kammern an ein Ventil angeschlossen sind, so daß in diesen dadurch entstehenden Untergruppen fur jede derselben der Zug wiederum verschieden eingestellt werden kann. Auf diese Weise, also durch die Teilung des ganzen Apparates in drei einzelne Abteilungen, die jede ihren eigenen Ventilator besitzt, die Moglichkeit der Veranderung der Große dieser einzelnen Abteilungen und schließlich die Unterteilung dieser 3 Abteilungen in mehrere Unterabteilungen, fur die durch Ventile der Zug in weitgehender Weise verschieden eingestellt werden kann, ist es moglich geworden, den Apparat in seiner Arbeitsweise so zu regeln, daß man fur jedes Erz, das abgerostet werden soll, die gunstigsten Bedingungen ausprobieren und einstellen kann

Die Apparate werden jetzt in 3 Großen gebaut, u zw mit 5 *m* und 8 *m* mittlerem Herddurchmesser bei je 1 *m* Herdbreite und 8 *m* mittlerem Herddurchmesser bei 1,5 *m* Herdbreite Die Abbildung stellt den Apparat mit 5 *m* mittlerem Herddurchmesser dar Bei dem kleineren Typ ist der ringformige Kasten durch Zwischenwande in 24 Kammern eingeteilt Jede Kammer steht durch ein Rohr mit dem in der Mitte befindlichen Saug- und Steuerkasten in Verbindung, an welchem die Exhaustoren wirken Die unter dem Apparat angeordneten Rohrleitungen fuhren die Gase den Exhaustoren zu

Die erste jeweils unter dem Zundofen befindliche Kammer ist durch ein Ventil an einen besonderen 15-m^3-Exhaustor fur sich angeschlossen, um den Zundungsvorgang regulieren zu konnen und stets in der Hand zu haben Die nachsten 6 Kammern sind zu je zwei an je ein Ventil angeschlossen Die nachfolgenden Kammern sind zu je drei miteinander vereinigt Durch Versetzen der Blindscheiben zwischen den einzelnen Rohrstucken der unter dem Apparat angeordneten Rohrleitung kann man 4 oder 6 Kammern fur sich mit einem 80-m^3-Exhaustor verbinden, der die reichen Gase absaugt und sie der Schwefelsaurefabrik zufuhrt Die armen Gase der letzten Kammern werden einem 250-m^3-Exhaustor zugefuhrt Bei dem großeren Typ sind statt 24 Kammern 30 vorgesehen Die erste Kammer liefert ihre Gase an einen 15-m^3-Exhaustor, die nachsten 8 Kammern, je zwei auf ein Ventil vereinigt, liefern in der Regel die reichen Gase fur sich an einen Ventilator, jedoch kann man auch hier durch Versetzen der Blindscheibe zwischen den Rohrflanschen mit weniger oder mehr Kammern auf reiche Gase arbeiten Von den nachfolgenden Kammern sind 4 Kammern, je zwei auf ein Ventil, vereinigt, und 9 Kammern, je drei auf ein Ventil, vereinigt, diese Kammern liefern ihre armen Gase einem dritten Ventilator ab, der sie nach der Esse druckt

b) Verschmelzen der gerosteten Erze im Schachtofen

Die Reduktion der gerosteten Erze erfolgt durch Verschmelzen mit verkohltem Brennstoff im Schachtofen Das Rostgut besteht bei der in der heutigen Praxis

allein in Betracht kommenden Verblaseröstung in der Hauptsache aus Oxyden und Silicaten, neben geringen Mengen von Sulfiden und Sulfaten. Nur im Falle, daß neben Blei auch gewinnbare Mengen Kupfer im Röstgut vorhanden sind, beläßt man in ihm eine entsprechend größere Menge Schwefel.

Die chemischen Vorgänge im Hochofen.

Hierüber sei hier nur das Notwendige bemerkt, während im übrigen auf die größeren Hüttenkunden von SCHNABEL, HOFMANN und COLLINS verwiesen sei.

Aus Bleioxyd in Pulverform oder in porosen Klumpen wird ein Teil des Bleies bereits im oberen Schachtofenraum durch die Einwirkung von Kohlenoxyd reduziert. Aus verschlackten Massen, die für die Ofengase naturgemäß undurchdringlich sind, wird das Blei aus dem Bleioxyde nur durch direkte Berührung mit dem glühenden Brennstoff in der Schmelzzone gebildet.

Aus Bleisilicat wird durch Kohlenoxyd kein Blei ausgeschieden; auch fester Kohlenstoff scheidet aus basischem Bleisilicat nur einen Teil des Bleies unter Erzeugung eines sauren Silicates aus. Dagegen wird Bleisilicat leicht durch Eisenoxydul und bei viel höherer Temperatur auch durch Kalk zerlegt, wobei Bleioxyd entsteht, welches durch Kohle zu Blei reduziert wird. Das Eisenoxydul wird entweder durch Reduktion von Eisenoxyd im Hochofen gebildet, oder es wird von basischen Eisenschlacken abgegeben unter Bildung weniger basischer Schlacken, oder es wird aus Eisenoxydulsilicat durch Kalk ausgeschieden.

Bleisulfid, welches infolge unvollkommener Rostung als solches vorhanden ist oder durch Reduktion von Sulfat entsteht, wird durch metallisches Eisen oder durch Eisenoxydulsilicat und Kohle zerlegt und zu Metall reduziert, wobei indessen ein Teil des Bleisulfids von dem gebildeten oder auch sonst im Ofen vorhandenen Eisensulfid aufgenommen wird. Hierdurch entsteht der sog. Bleistein, ein Nebenprodukt, welches wegen seines Blei- und Silbergehaltes eine Weiterverarbeitung erfordert. Es ist ein wesentlicher Vorteil des Verblaseprozesses, durch bessere Entschweflung des Röstgutes den Bleisteinfall auf einen geringen Betrag reduziert zu haben. Ein gewisser Teil Blei kann auch durch die aus den Rostreaktionsverfahren bekannte Reaktion von Bleisulfid auf Bleisulfat und Bleioxyd aus dem Bleisulfid ausgeschieden werden.

Bleisulfat wird entweder durch Berührung mit Kohle zu Sulfid reduziert, welches sich in der erwähnten Weise verhält, oder es setzt sich mit Sulfid zu metallischem Blei und schwefliger Säure um, oder es wird durch Kieselsaure bzw. durch saure Silicate in Bleisilicat verwandelt, dessen Verhalten bereits besprochen ist.

Von den Eisenoxyden war schon die Rede. Eisensulfid geht meist unverändert durch den Ofen hindurch, es wird in kleinen Mengen von der Schlacke aufgelöst, in größeren Mengen gibt es zu der erwähnten Steinbildung Veranlassung. Manganoxyde werden zu MnO reduziert, welches wie Eisenoxydul wirkt Der *Schmelzp* der Schlacke soll dabei ein wenig, die Leichtflussigkeit aber wesentlich erhoht werden.

Zink ist dasjenige Metall, welches beim Verschmelzen von Bleierzen die meisten Schwierigkeiten bereitet. Im Schachtofen wird das Zinkoxyd in der Schmelzzone durch Kohlenstoff zum Teil zu metallischem Zink reduziert, das verdampft Die Zinkdämpfe steigen in dem Schachtofen in die Hohe und werden in den oberen Teilen des Ofens durch Kohlensaure und durch Wasserdampf zu Zinkoxyd oxydiert. Das Zinkoxyd setzt sich als sog. Ofengalmei oder Ofenbruch an den Wänden des Ofens fest, den Querschnitt des Ofens allmählich verengend, bis dieser außer Betrieb gestellt werden muß. Die Zinkdampfe veranlassen auch Blei und Silber zur Verflüchtigung und sind die Ursache fur Blei- und Silberverluste, wenn die Dampfe aus dem Ofen austreten. Das Zinkoxyd bildet selbst mit Kieselsaure

ein nur sehr schwer schmelzbares Silicat. Es wird aber durch stark eisenhaltige Schlacken aufgelöst bzw. verschlackt, u. zw. umso leichter, je reicher diese Schlacken an Eisen sind. Man sucht daher bei der Verschmelzung zinkreicher Bleierze die Schlacke möglichst eisenreich zu erzeugen, um das Zinkoxyd nach Möglichkeit unschädlich zu machen. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß auch diese eisenhaltigen Schlacken bei hohem Zinkgehalt strengflüssig werden und Blei und Bleistein einschließen und so zu Blei- und Silberverlusten Anlaß geben.

Schwefelzink geht bei dem Schmelzprozesse teils in die Schlacke, teils in den Stein und macht beide Körper strengflussig. Infolge der Strengflüssigkeit beider ist die Trennung beider Produkte schlecht, so daß die Schlacke nicht unerhebliche Mengen Stein und damit Blei und Silber enthält. In der Schmelzzone kann Schwefelzink durch Eisen zerlegt werden, und die entstehenden Zinkdämpfe verhalten sich, wie oben unter Zinkoxyd angegeben.

Zinksulfat wird im Hochofen teils in Zinkoxyd und Schwefelsäure bzw. schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt, teils zu Schwefelzink reduziert.

Es ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, Wert darauf zu legen, daß die zur Anlieferung gelangenden Bleierze Zink möglichst nicht über eine bestimmte untere Grenze — 10% — enthalten und daß bei der Röstung alles Zink möglichst in Zinkoxyd übergeführt wird, das noch am wenigsten schädlich wirkt.

Wegen der großen Schädlichkeit des Zinks sind für die Behandlung von sog. komplexen Erzen, d h. Erzen, die neben verhältnismäßig geringen Mengen Blei große Mengen Zink enthalten, eine Reihe besonderer Methoden vorgeschlagen worden, auf die später zurückgekommen wird.

Kupferoxyd und Kupferoxydul werden zu Kupfer reduziert, welches bei seiner großen Verwandtschaft zum Schwefel in den Stein geht; bei ungenügenden Schwefelmengen in der Beschickung geht ein Teil des Kupfers in das Blei. Kupfersulfat wird teils zu Schwefelkupfer reduziert, teils in schweflige Säure, Sauerstoff und Kupferoxyd zerlegt.

Arseniate werden zum größten Teil zu Arsenmetallen reduziert, ein Teil des Arsens wird als As_2O_3 verflüchtigt In kleineren Mengen werden die Arsenmetalle von der Schlacke und dem Stein aufgenommen, in beträchtlicheren Mengen bilden sie die sog. Speise, die als Hauptbestandteil Eisen und Arsen enthalt, daneben aber auch nicht ganz unwesentliche Mengen Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber und namentlich auch Gold und Platin aufnimmt. Gewisse Mengen Arsen gehen auch in das Blei, dieses verunreinigend Bei Verflüchtigung von Arsen wird auch Blei und Silber mit verflüchtigt

Antimoniate werden zu Antimonmetallen reduziert Ein Teil des Antimons wird verfluchtigt. Im Gegensatz zu Arsen hat das Antimon wenig Neigung zur Speisebildung, in welche es nur bei Gegenwart von Kupfer und Arsen in bemerkenswerter Menge eintritt. Dagegen wird Antimon von Blei leicht aufgenommen.

Gold- und Silberverbindungen werden zu Metall reduziert, und dieses wird vom Blei aufgenommen. Eine nicht unbedeutende Menge Silber tritt indessen in den Stein ein (weniger in die Speise), so daß bei reichlicher Steinbildung und ungenügendem Absetzen des Steins größere Silberverluste entstehen. Auch in dieser Beziehung haben die Verblaseprozesse durch Beschränkung der Steinbildung segensreich gewirkt. Die Verflüchtigung von Silber im Hochofen ist, soweit es nicht als Haloidsalz in der Beschickung vorhanden ist, gering. Gold und Platin haben eine große Neigung, in die Speisen zu gehen

Kalk geht in die Schlacke, wodurch das *spez. Gew.* derselben verringert und ihre Trennung von dem Stein erleichtert wird Andererseits wird die Schmelzbarkeit der Schlacken durch hohen Kalkgehalt beeinträchtigt Kalkreiche Schlacken erfordern daher einen großeren Brennstoffaufwand als eisenreiche Schlacken und verursachen einen langsameren Ofengang. Besonders muß man bei zinkreichen Schlacken mit dem Kalkzuschlag vorsichtig sein, wie aus dem oben Gesagten

hervorgeht Beim Verblasen von Erzen mit eisen- und kalkhaltigen Zuschlägen soll sich nach HOFMAN auch Calciumferrit, *CaO* Fe_2O_3, bilden, welches ein kräftiges Lösungsmittel für Kieselsaure ist und so die Schlackenbildung im Konverter erleichtert.

Schwerspat wird teils zu Schwefelbarium reduziert, teils aber durch die Wirkung von *FeS* oder metallischem Eisen in Gegenwart von Kieselsäure bei hoher Temperatur in Bariumsilicat verwandelt, welches, obgleich selbst schwer schmelzbar, sich mit Eisenoxydulsilicat zu einem leicht schmelzbaren Doppelsilicat vereinigt Das Schwefelbarium geht ganz in die Schlacke, wenn kein Stein vorhanden ist, sonst wird ein Teil des vorhandenen Schwefelbariums vom Stein aufgenommen. Schwerspat erniedrigt den *Schmelzp.* von Schlacken, erhöht aber ihr *spez. Gew* und ist deshalb schädlich, außer bei gleichzeitigem Gehalt von *MgO* oder *ZnO*, welche Oxyde bei gleichzeitigem Schwerspatgehalt leichter gelöst und verschlackt werden

Calciumsulfat wird teilweise zu Schwefelcalcium reduziert und als solches von der Schlacke aufgenommen, in der Hauptsache wird es aber in Calciumsilicat verwandelt.

Magnesia verhält sich wie Kalk, macht aber die Schlacke strengflüssig, besonders bei einer gleichzeitigen Anwesenheit von Zink. Dagegen soll Magnesia bei barytischen Erzen günstig wirken, da sie das *spez Gew.* der Schlacke erniedrigt, ohne den *Schmelzp.* zu erhöhen oder die Leichtflüssigkeit zu vermindern.

Flußspat wirkt wegen seiner Dünnflüssigkeit günstig und löst Calcium- und Bariumsulfat unzersetzt auf. Dagegen macht COLLINS darauf aufmerksam, daß die Gegenwart von Flußspat zu Irrtumern in der Kieselsäurebestimmung in der Schlacke Anlaß geben und dadurch eine falsche Mollerung herbeiführen konne.

Über die Rolle, die die Tonerde in der Schlackenbildung spielt, sind die Meinungen noch geteilt. Man glaubt, daß sie bei hohem Kieselsäuregehalt als Base und bei niederem Kieselsäuregehalt als Säure auftritt Manche Metallurgen betrachten die Tonerde als eine neutrale Substanz, welche man bei der Schlackenberechnung außer acht lassen durfte. Nach HAHN (HOFMAN, 287) wirkt Tonerde immer als Base und erfordert bei Anwesenheit in größeren Mengen (mehr als 7%) eine Erhohung der Kieselsäure oder, was auf dasselbe herauskommt, eine Verminderung der Basen. Die letztere Ansicht deckt sich, wenigstens soweit normale Schlacken in Betracht kommen, mit den Erfahrungen von BAHLSEN, der bei starkem Tonerdegehalt der Schlacke bei unverandertem Kieselsäure- und Eisengehalt den Kalk herabsetzte und dabei stets gut gefahren ist Im Bleihüttenbetrieb, in dem großere Mengen Tonerde im allgemeinen nicht in Betracht kommen, man auch nicht Schlacken mit hohen Säuregehalten oder hohen Basengehalten erzeugt, wird die Tonerde bei der Berechnung der Schmelzbeschickung bzw. der Schlacke im allgemeinen unberücksichtigt gelassen.

Chemische Zusammensetzung von Bleischlacken Um einen guten Schmelzgang beim Verschmelzen der gerösteten Bleierze herbeizuführen und um eine vollstandige Trennung des ausgeschiedenen Bleies und des etwa gebildeten Bleisteins sowie etwa entstandener Speise von der erzeugten Schlacke (die moglichst arm an Blei und Silber sein soll, um sie als wertlos absetzen zu konnen) zu erreichen, ist die Schmelzbeschickung so zusammenzusetzen, daß eine leichtflussige Schlacke von nicht zu hohem *spez Gew* entsteht. Es ist daher in erster Linie erforderlich, daß der Kieselsäuregehalt der Schlacke zu dem Gehalt an Basen in dem richtigen Verhältnis steht Man pflegt das Verhaltnis der Wertigkeit der Basen zu der Wertigkeit der Säure bzw. das Verhältnis des an die Base gebundenen Sauerstoffes zu dem an die Saure gebundenen Sauerstoffe als Silizierungsstufe zu bezeichnen Je nachdem das Sauerstoffverhaltnis zwischen Kieselsäure und Basen gleich 2.1, $1^1/_2$ 1, 1·1 oder $^1/_2$ 1 ist, pflegt man die entsprechenden Schlacken als Bi-, Sesqui-, Singulo- oder Subsilicate zu bezeichnen Am gunstigsten hat sich in der Bleihüttenpraxis eine Schlacke erwiesen, welche hinsichtlich der Silizierungsstufe eine Singulosilicatschlacke ist oder ihr nahekommt. Die meisten Bleischlacken sind dementsprechend annahernd Singulosilicate, doch kommen auch

Sesquisilicate vor sowie solche Schlacken, die bezüglich ihrer Silizierungsstufe zwischen dem Subsilicat und dem Singulosilicat liegen. Es liegt dementsprechend der zweckmäßigste Kieselsäuregehalt der Bleischlacken zwischen 27 und 36%.

Was die Basen anbelangt, so haben sich Eisenoxydul und Kalk als solche am günstigsten erwiesen, u. zw. in derartigen Verhältnissen, daß das Eisenoxydul vorherrscht und daneben geringere Mengen Kalk vorhanden sind. Eisenzuschläge sind, wie oben angegeben, zur Ausscheidung des Bleies unbedingt nötig. Die Eisenoxydulsilicate sind leichtflüssig, aber die erzeugte Schlacke ist spezifisch schwer. Deshalb ersetzt man einen Teil des Eisenoxyduls durch Kalk, da dieser das *spez. Gew.* der Schlacke herabsetzt. Aber Kalk beinträchtigt die Schmelzbarkeit der Schlacke, und deshalb darf eine bestimmte Grenze der Menge des zugeschlagenen Kalks nicht überschritten werden. Bei der Festlegung des Verhältnisses von Eisenoxydul zu Kalk in der Schlacke ist aber noch die Menge des in der Beschickung vorhandenen Zinks zu berücksichtigen. Bei einem Zinkgehalte der Beschickung muß der Kalkzusatz möglichst beschränkt werden, da das Zinkoxyd umso besser von der Schlacke aufgelöst wird, je großer ihr Eisengehalt ist; dagegen wird bei einem höheren Kalkgehalte der Schlacke überhaupt kein Zink aufgenommen.

Man geht mit dem Eisenoxydulgehalte der Schlacken nicht über 50% hinaus, weil sonst die Möglichkeit der Reduktion von Eisen gegeben ist und die Schlacke ein zu hohes *spez Gew.* erhält, wodurch die Trennung von Stein und Schlacke erschwert wird. Mit dem Kalkgehalte der Schlacke geht man bei zinkfreien Erzen nicht über 30% hinaus, weil sonst die Schlacke zu strengflüssig wird, wodurch ebenfalls die Möglichkeit der Reduktion von Eisen gegeben ist und die Trennung von Stein und Schlacke erschwert wird. Bei einem Zinkgehalt der Beschickung von 9—12% geht man mit dem Kalkgehalt vorteilhafterweise nicht über 16% hinaus. Im Bleihüttenbetriebe rechnet man daher im allgemeinen, daß die Schlacke nicht mehr als 28% $ZnO + CaO$ enthält, so daß mit wachsendem Zinkgehalt der Beschickung der Kalkgehalt der Schlacke herabgesetzt wird, derart, daß dieser und das in die Schlacke gehende Zinkoxyd nicht mehr als 28% betragen.

Die nachstehende, dem Werke von COLLINS entnommene Tabelle gibt die Zusammensetzung einiger typischer Bleischlacken:

	Sauerstoffverhältnis	SiO_2	FeO MnO	CaO BaO MgO	Al_2O_3	ZnO	Insgesamt	Bemerkungen
1. EILERS	1 1	28	50	12	—		90	
2. „	1 1	30	40	20	—		90	$Al_2O_3 + ZnO$
3 SCHNEIDER	1 1	33	33	24	—	—	90	unter 7%
4. RAHT	1 1	35	27	28	—	—	90	
5 HAHN	1 1,25	34	50	12	—	—	96	
6 „	1 1,4	36	40	20	—	—	96	$Al_2O_3 + ZnO$
7 MURRAY	1 1,50	39	32	25	—	—	96	unter 2%
8 SCHNEIDER	1 1,38	34	24	30	10	—	98	
9 KOEHLER	1 2	40	26	16	10	4	96	
10 PAGE .	1 1,4	33	36	16	—	7	92	Al_2O_3
11 ROPP	1 1,3	30	36	16	—	10	92	unter 5%
12 GREENWAY	1 1	25	33	14	3	16	91	auch ZnS 4%
13 Unterharz	3 2	17	35	7	6	20	85	auch $BaSO_4$ 10%
14 Globe	1 1,23	31	34	20	6	6	97	
15. Mapimi	1 1,06	28	44	15	3	6	96	$2^1/_2$% Pb
16 Aguas Calientes	1 1,32	32	35	18	3	7	95	
17 Monterey	1 . 1,37	32	31	19	7	7	96	1% Pb
18 San Luis Potosi	1 1,55	34	28	18	8	8	96	Pb 1,2%
19 Monterey Nr 2	1 1,5	35	31	23	3	3	95	Pb 1%
20 Dapto	1 1,3	33	35	17	5	6	96	Pb 1%
21 Freemantle	1 2	39	26	15	12	4	96	Pb 1,75% u mehr
22 Port Pirie	1 1,55	25	39	12	6	13	95	
23 Laurium	1 1,16	25	33	17	12	10	97	Pb 0,8%

Unter Sauerstoffverhältnis ist in der vorstehenden Tabelle der Bruch: Basensauerstoff/Kieselsauresauerstoff verstanden.

Dieses Verhältnis ist auf Basis von Eisen (Mangan) und Kalk (Magnesia, Baryt) berechnet, Zink und Tonerde sind dabei als neutral betrachtet.

In der Praxis wird man seine Schlacke so einrichten, daß man einerseits mit einem Minimum von Zuschlägen auskommt, da mit der zunehmenden Menge der Zuschläge die Menge der fallenden Schlacke und damit der Verlust an Blei und Silber steigt, die Leistung des Schachtofens sinkt und die Kosten fur Koks sowie die Betriebskosten wachsen; andererseits ist der Preis der Zuschläge ausschlaggebend. So wird man bei teuren Eisenzuschlägen lieber eine etwas kieselsäure- und kalkreichere Schlacke wählen und dafür eine etwaige Erhöhung des Koksverbrauches in den Kauf nehmen. Bei billigen und womöglich blei- und silberhaltigen Eisenzuschlagen wird man mehr Eisen und weniger Kalk in der Schlacke vorziehen. Besondere Vorsicht ist bei zinkreichen Erzen anzuwenden; für solche Erze ist die Schlacke 22 der Tabelle vielleicht besonders geeignet. Dagegen erscheint die Schlacke 13 nicht nachahmenswert. Im Gegenteil dürfte bei gleichzeitiger Anwesenheit von Baryt und Zink eine noch wesentlich kieselsäurereichere Schlacke als Nr. 22 bessere Dienste leisten. ILES (Lead Smelting, 112) weist auf die Notwendigkeit hin, in solchen Fallen hochsilizierte Schlacken anzuwenden, um ihr *spez. Gew.* zu vermindern und ein gutes Absetzen des Steins zu ermöglichen, worin er zweifellos recht hat.

Die Berechnung der Beschickungen für das Verschmelzen der gerösteten Erze kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden

Nach LANGE kann man — DAMMER, Chemische Technologie der Neuzeit II, 574 — von der gewählten Silizierungsstufe und einem angenommenen Bleigehalte der Beschickung, wie er sich in der Praxis vorteilhaft erwiesen hat — etwa 35—40% *Pb* —, ausgehen und mit Hilfe zweier auf dieser Grundlage fur x und y, die beiden Zuschlage, Eisenmaterial und Kalkstein, aufgestellten Gleichungen diese beiden Unbekannten berechnen Bei dieser Rechnungsweise errechnet man sich zwar eine Schlacke, die die gewünschte Silizierungsstufe besitzt, aber das Verhaltnis Eisenoxydul zu Kalk wird hier rein rechnerisch gewonnen ohne Rücksicht auf die oben angegebenen Bedingungen fur dieses Verhaltnis, wie das auch in dem von LANGE durchgefuhrten Beispiele der Fall ist, wo die Schlacke ziemlich reich an Kalk ausfallt Nach HOFMAN kann man — Metallurgy of lead 1918, S. 337 — rein rechnerisch mit Hilfe zweier algebraischen Gleichungen, die fur die unbekannten Großen x und y der Zuschlage aufgestellt werden, unter Zugrundelegung einer bestimmten gewahlten Schlacke mit gegebenen Verhaltnissen der einzelnen Bestandteile der Schlacken zueinander die Beschickung berechnen

Eine dritte Moglichkeit der Berechnung der Beschickung ist noch vorhanden, die weniger fur die Bleierzschmelzerei als für die Kupferschmelzerei Verwendung findet Man geht von der Annahme einer bestimmten Schlacke von festgelegter Zusammensetzung aus Sodann berechnet man fur das Erz und die Koksasche u s w je fur sich die erforderlichen Mengen Eisenzuschlage, die fur die Bildung der angenommenen Schlacke notig sind Diese Zuschlage bringen nunmehr neue Kieselsaure hinzu Diese sowie die des Erzes benotigen bestimmte Kalksteinmengen, um der Schlacke den entsprechenden Kalkgehalt zu geben, die errechnet werden Gegebenenfalls muß man dann noch die fur die Verschlackung der im Kalkstein enthaltenen Mengen Kieselsaure erforderlichen Mengen Zuschlag an Eisen berechnen — Methode der Proportionen nach HOFMAN, Metallurgy of lead 1918, S 336

Diese Berechnungen geben rein mathematisch die Mengen der Zuschlage Es ist in schwierigeren Fallen gut, die Berechnungen nach den verschiedenen Methoden nebeneinander auszufuhren und unter Berucksichtigung der fur das Verblasen erforderlichen Bedingungen und unter Berucksichtigung der oben angegebenen wirtschaftlichen Gesichtspunkte die Zusammensetzung der Beschickung auszusuchen, die wirtschaftlich und dabei auch betriebstechnisch die beste ist Oft wird man auch gezwungen sein, einen Mittelweg zwischen diesen beiden Forderungen einzuhalten, den man nach den angegebenen Berechnungsmethoden ebenfalls finden kann

Als Brennstoffe für die Hochofenschmelzung verwendet man Koks und Holzkohle Im allgemeinen ist Koks der Holzkohle vorzuziehen, da er vor allem widerstandsfähiger und daher besser geeignet ist, das Gewicht der Schmelzsäule zu tragen, ohne zerdrückt oder zerrieben zu werden. Ferner wird der schwerer verbrennliche Koks in geringerem Maße als die Holzkohle durch die aufsteigende, bei der Reduktion der Oxyde gebildete Kohlensaure angegriffen. Rohe Brennstoffe haben stets den Nachteil, daß durch die bei ihrer Zersetzung eintretende Gasentwicklung Wärme gebunden wird, ferner beeinträchtigen sie durch die bei ihrer

Zersetzung stattfindende Volumenveränderung den gleichmäßigen Niedergang der Schmelzmaterialien. Indessen sind in den Vereinigten Staaten Gemenge von Koks und Holzkohle sowie von Koks und bituminöser Kohle gelegentlich verwendet worden. Darüber, ob die Reduktion im Bleihochofen durch festen Kohlenstoff oder durch Kohlenoxyd erfolgt, sind die Meinungen geteilt. In den meisten Lehrbüchern (SCHNABEL, COLLINS u. s. w.) legt man der Reduktion durch Kohlenoxyd keinen oder sehr geringen Wert bei. Im Gegensatz hierzu legt DWIGHT auf die Reduktion durch Kohlenoxyd den höchsten Wert — INGALLS, Lead Smelting and Refining, S. 75 —, zumal es sich im Bleihochofen nicht nur um die Reduktion von Bleioxyd, sondern auch von Eisenoxyd handelt, die bekanntlich durch Kohlenoxyd unter viel geringerem Wärmeverbrauch als durch festen Kohlenstoff reduziert werden. DWIGHT hält daher die Reduktion durch Kohlenoxyd für den idealen Zustand im Hochofen, da hierdurch die Verbrennungszone niedrig gehalten und den Gasen Gelegenheit gegeben wird, ihre Wärme abzugeben und ihre reduzierende Wirkung auszuüben. Infolgedessen wird auch die Neigung zu Oberfeuer und damit auch zu Flugstaubbildung und Verflüchtigung von Blei vermindert.

Diese Schlußfolgerungen DWIGHTs erscheinen sehr logisch und entsprechen vollständig den in der Eisenhüttenkunde vorgetragenen Theorien. Man würde sich auf diese Weise auch zum Teil die Leichtigkeit erklären, mit der gut verblasenes Röstgut im Hochofen schmilzt; denn gerade die Porosität desselben sollte die Wirkung von Kohlenoxydgasen in ausgezeichnetem Maße befördern.

Daß die Ausnutzung des Kohlenstoffes im Bleischachtofen sehr gut ist, zeigt die Analyse der Schachtofengase. Diese enthalten im Durchschnitt 1,2% $CH_4 + H$, 5,8% CO, 16,7% CO_2, 76,3% N.

Hochöfen.

Die alten Ofenkonstruktionen von geringer Höhe, mit Rauhgemäuer, einseitiger Windzuführung, Sumpfofenzustellung und Erweiterung des Ofens nach der Formebene kommen heute als unwirtschaftlich und vollständig veraltet nicht mehr in Anwendung. Die moderne Bleiverhüttung erfolgt in höheren Öfen von rundem oder rechteckigem Querschnitt mit symmetrisch verteilten Formen und wassergekühlter Schmelzzone. Das Profil zeigt in allen Fällen eine starke Verengung des Querschnittes in der Schmelzzone, wodurch eine hohe Schmelztemperatur und demzufolge auch eine gute Reduktion des Bleies und die Erzeugung reiner Schlacken begünstigt wird Von dem Schmelzraum aus steigt der Durchmesser bei Rundofen gewöhnlich gleichmaßig bis zur Gicht, während bei rechteckigen Ofen der Übergang vom Schmelzraum zum Schacht durch die Rast vermittelt wird. Durch die Erweiterung des Ofenprofils nach oben wird der Gasstrom im oberen Ofenraum verlangsamt, wodurch die Hitze der Abgase besser ausgenutzt und ihre Reduktionswirkung verstärkt wird. Hand in Hand damit geht naturgemäß die Verringerung der Bleiverluste durch Verflüchtigung.

Die Höhe der Ofen richtet sich nach der Natur der Erze und der zu verwendenden Zuschläge Bei bleireichen Erzen und bei Erzeugung einer eisenreichen, verhaltnismäßig leicht schmelzenden Schlacke kommt man mit niedrigeren Öfen aus als bei bleiarmem Erz und kieselsaure- und kalkreichen Schlacken. Die Hohe der Ofen über den Formen betragt 3—7 *m*. Die Entfernung von der Formenebene bis zum tiefsten Punkte des Herdes (die Tiegelhohe) schwankt zwischen $^1/_2$—1 *m*, über 1 *m* pflegt man nicht hinauszugehen, um ein Erkalten des Bleies im Tiegel zu vermeiden Der Durchmesser der Formen betragt 60—100 *mm*, am meisten sind Russeldurchmesser von 75—90 *mm* gebrauchlich Die Anzahl der Formen pflegt bei modernen Öfen zwischen 12 und 20 zu betragen.

Der Durchmesser der Ofen mit kreisformigem Horizontalquerschnitt in der Formebene betragt je nach der beabsichtigten Leistung des Ofens 1 *m*, 1,5 *m*, 2,0 *m*, 2,5 *m*. Das letzte Maß ist das großte, bis jetzt fur Bleierzschmelzerei praktisch erprobte 4eckigen Ofen gibt man als Maß der Schmalseite 1—1,5 *m*, während theoretisch das Maß der Langsseite nicht an eine Grenze gebunden

ist Man konnte im Bleihüttenbetriebe wohl auch so große Öfen anwenden wie im Kupferhüttenbetriebe, wenn die dem betreffenden Werke zur Verfügung stehende Erzmenge für den Betrieb solcher Öfen ausreichte Man hat jedoch im Bleihüttenbetriebe keine 4eckigen Öfen in Anwendung, die größere Durchsatzmengen aufweisen als die großen Rundöfen Ein Ofen von 2,5 *m* ⌀ hat die gleiche Formebenenfläche wie ein 4eckiger Ofen 1,22 × 4,00 Der Vorteil des 4eckigen Ofens gegenüber dem Rundofen, daß man ihn beliebig groß bauen kann, ist also für die Bleierzschmelzerei im allgemeinen ohne Bedeutung, so daß beide Arten von Öfen, was die Leistungsfähigkeit anbelangt, als gleichwertig nebeneinander stehen Die bessere Wärmeausnutzung infolge geringerer Strahlungsverluste und die leichtere Bedienung des Ofens mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt sprechen für die Verwendung des Rundofens

Der Rundofen, der in Freiberg i. S seine Heimat hat, wird namentlich in Deutschland verwendet; jedoch geht man in Deutschland seit einer Reihe von Jahren vielfach auch zum 4eckigen Ofen über, obwohl besondere stichhaltige Gründe nicht vorliegen. Der 4eckige Ofen, der im Ural seine Heimat hat, ist im Oberharz zur Bleierzschmelzerei verwendet worden. Von hier haben die Amerikaner diesen Ofentyp mit nach Amerika hinübergenommen, wo sie ihn zur jetzigen Form weiterentwickelt haben In Amerika verwendet man für die Erzarbeit allgemein 4eckige Öfen, während Rundöfen mit geringen Durchmessern nur für die Verschmelzerei von Zwischenprodukten Verwendung finden

Die Windpressung beträgt bei runden Öfen nach COLLINS 26–52 *cm* Wassersäule bei einem Durchmesser von 914–1067 *mm*, und 70–105 *cm* bei größeren Rundöfen von 1219–1523 *mm*. Bei den rechteckigen amerikanischen Öfen verwendet man nach HEBERLEIN (*Metall u. Erz* **1913**, 723) Windpressungen von 120–160 *cm* Wassersäule Die Länge der Öfen schwankt nach demselben Autor zwischen 2,4 bis 3,7 *m*, bei einer Breite von 914–1067 *mm*. Der ebenfalls von einer amerikanischen Gesellschaft erbaute Hochofen zu Laurium (Griechenland) hat 4 *m* Länge.

Die Entfernung des Bleies aus dem Tiegel erfolgt in der Regel kontinuierlich durch den sog ARENTSschen Stich, welcher im wesentlichen aus einem in die Tiegelwand eingebauten oder ausgebohrten Kanal besteht, der schräg nach außen aufsteigt und in ein schüsselartiges Gefäß, den sog. Bleibrunnen, einmündet. Durch das auf dem Bleibad ruhende Gewicht der Schlacke und Beschickung steht das Blei im Bleibrunnen etwas höher als im Tiegel und kann von dort ausgeschöpft und in Formen gegossen werden Bei bleiarmen Erzen versetzt sich der ARENTSsche Stich leicht, man muß versuchen, ihn durch Einführen einer eisernen Stange offen zu halten. Doch versagt dieses Mittel oft, und man ist dann genötigt, das Blei aus dem Tiegel des Ofens abzustechen, wodurch der Ofengang ungünstig beeinflußt wird, da das plötzliche Niedergehen größerer ungeschmolzener Massen aus der Beschickungssäule leicht Anlaß zur Bildung von Ansätzen im Tiegel gibt Außerdem wird, da das Abstechen bei abgestelltem Gebläse geschieht, der Ofen abgekühlt und die Leistung verringert. Man wendet den ARENTSschen Stich für Bleischachtöfen mit weniger als 8 *t* Leistung Blei in 24^h nicht an (v. SCHLIPPENBACH, *Metall u. Erz* **11**, 651 [1914]) Ebenso muß man bei kupferreichen Erzen (mit mehr als 12% Kupfer) auf den ARENTSschen Stich verzichten, da sich bei solchen Erzen schwerschmelzige Legierungen von Blei und Kupfer bilden, die den Tiegel allmählich zusetzen.

Die Verwendung von heißem Wind kommt nicht in Frage, da die beim Bleischmelzen erforderlichen Temperaturen mit kaltem Wind bequem erzeugt werden können und außerdem bei Verwendung von heißem Wind eine starke Bleiverflüchtigung sowie die Bildung von Eisensauen zu befürchten ist.

Bei allen Bleischmelzöfen ist die Schmelzzone mit einem Wassermantel (water jacket) versehen, der aus einzelnen Kühlstücken zusammengesetzt ist Diese bestehen bei runden Öfen aus hohlen Segmenten, bei rechteckigen aus parallelopipedischen Kästen, die miteinander verbolzt und verschraubt sind und im ersten Falle die Düsen, im letzten Falle die Buchsen zur Durchleitung des Windes aufnehmen. Die Kühlkästen werden aus Guß- oder Schmiedeeisen hergestellt, die Verwendung von Schmiedeeisen ist heute allgemein gebräuchlich Bei den Rundöfen beträgt

ihre Höhe im allgemeinen 500 *mm*, jedoch nimmt man nach günstigen Erfahrungen an 4eckigen Öfen jetzt auch höhere Kühlkästen. Bei 4eckigen Öfen beträgt die Höhe der Kühlkästen gewöhnlich 1370—2100 *mm*. Das Mittel der Windbuchsen befindet sich bei 4eckigen und runden Öfen 250—300 *mm* über dem Boden des Kühlstückes, und die Rast beginnt bei diesen Öfen 200—300 *mm* über der Formenmitte. Da die Hauptlast des Ofenschachtes auf gußeisernen Säulen ruht, können die Kühlkästen selbst leicht gebaut sein. Im Gegensatz zu den Kupferöfen, deren Schacht ebenfalls meist aus Wasserkästen besteht, haben die Schächte von Bleiöfen meistens keine Wasserkühlung, sondern sie werden aus Mauerwerk ausgeführt. Versuche, die in dieser Hinsicht in Australien gemacht worden sind, haben ungünstige Resultate ergeben. Insbesondere hat man eine Vermehrung des Brennstoffverbrauches und eine stärkere Neigung zur Bildung von Ofenansätzen beobachtet. Der Wasserverbrauch stellt sich nach COLLINS bei normalen amerikanischen Hochöfen von 1070 × 3050 *mm* Formenquerschnitt zur Sommerszeit auf 200 *l* pro Minute.

Bei Rundöfen beträgt der Wasserverbrauch Ofen mit 1,5 *m* ⌀ 6,8 m^3 in der Stunde, Ofen mit 2,0 *m* ⌀ 8,4 m^3 in der Stunde, also 0,9 m^3 in der Stunde auf das Quadratmeter Kühlfläche.

Mit Rücksicht auf den Brennstoffverbrauch und den Verschleiß der Kühlstücke soll man den Wasserzufluß so regulieren, daß das Wasser so heiß wie möglich, aber noch ohne Dampfentwicklung abläuft. Man rechnet, daß etwa 10% der aus dem Brennstoff entwickelten Wärme mit dem Kühlwasser verlorengehen.

Einen Rundofen — Pilzofen — mit 8 Formen stellen die Abb. 165 und 166 dar.

In diesen bedeutet *S* den Schacht, *C* den den Kernschacht umgebenden Mantel aus Schmiedeeisen, die 4 gußeisernen Säulen *v*, welche den Eisenmantel und den größten Teil des Mauerwerks tragen, sind in Abb. 166 erkennbar, *G* sind die Kühlstücke von 200 *mm* Weite und 500 *mm* Höhe. Die Düsen *y* liegen in Buchsen, welche durch die Wände der Kühlkästen hindurchgeführt sind. Das Kühlwasser wird durch ein kleines Rohr von unten in jeden Kühlkasten eingeführt und tritt durch ein zweites oberes Rohr aus. Der Wind wird den Düsen aus der Ringleitung *R* mittels der Rohre *p* zugeführt. Die Wand des Tiegels *T* besteht aus feuerfesten Steinen. Die Öffnung *n* am Boden des Tiegels dient zum Abstechen von Blei und Stein in darunter gefahrene Gefäße; *m* ist der Schlackenstich, *W* ist ein in die Gicht des Ofens eingehängter Blechzylinder zur Aufgabe der Beschickung, während die Ofengase durch das seitliche Gasabführungsrohr *B* mit Hilfe eines Ventilators oder einer Esse abgesaugt werden.

Abb. 165 und 166. Rundhochofen.

Die Leistung derartiger Öfen beträgt nach SCHNABEL bei 23 *mm* Quecksilbersäule 30—35 *t* Erz täglich mit einem Koksverbrauch von 22% vom Erzgewicht. Der Durchmesser des Ofens in der Formebene ist 1,5 und an der Gicht 2 *m*. Neuere Pilzöfen von 2 *m* ⌀ mit 20 Düsen bei 25 *mm* Quecksilbersäule setzen (*Metallurgie* **1905**, 411) 100 *t* Beschickung mit einem Koksverbrauch von 8,5% durch. — Der 2,4-*m*-Ofen der FRIEDRICHSHÜTTE setzt nach BIERNBAUM (*Berg-Hütten Ztg.* **1903**, 611) 251 *t* Erz durch und erzeugt in derselben Zeit 95 *t* Werkblei bei einem Kohlenverbrauch von 8,4% der Beschickung und einer Windpressung von 68—72 *cm* Wassersäule.

Als Beispiele moderner Öfen amerikanischer Bauart seien die Hochöfen von Laurium (Griechenland) und von Port Pirie (Broken-Hill) angeführt.

Der Ofen von Laurium (Abb. 167 und 168) hat einen Querschnitt in der Formenebene von 4,06 × 1,22 *m*, eine Gesamthöhe bis zum Gichtboden von 8 und eine Höhe über den Formen von 6 *m*. Der Wind wird durch 22 Formen zugeführt, von denen 2 auf den kurzen Seiten liegen. Die Leistung des Ofens soll 300—330 *t* bei einem Koksverbrauch von 14% betragen. Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, wird die Gicht des Ofens durch eine Haube verschlossen, welche ein Abzugsrohr für die Gase enthält. Die Haube hat Hängetüren, durch welche die Charge mittels seitlich kippbarer Karren eingestürzt wird. Schlacke und Stein fließen bei *A* in einen

Abb 167 und 168. Hochofen von Laurium

fahrbaren Vorherd *B*. Der Ofen hat 2 ARENTSsche Stiche, von denen indessen nur einer standig in Betrieb ist

Der Ofen zu Port Pirie ist in Abb 169 und 170 dargestellt Er hat einen Formenquerschnitt von 1575 × 5385 *mm*, eine Höhe über den Formen von 6095 *mm* und eine Gesamthöhe von 7543 *mm*. Auf jeder Seite befinden sich 11 gußeiserne Kühlkasten mit je einer Form. Die Gase werden durch ein DARBYsches Zentralrohr von 1219 × 2438 *mm* Querschnitt abgezogen. Der Koksverbrauch beträgt nach den gemachten Angaben 840 Pfd. auf eine Charge von 5600 Pfd, demnach 15 % Der Koksverbrauch erscheint gegenuber den oben für die Pilzofen mitgeteilten Zahlen auffallend hoch. Immerhin hängt er sehr von der Natur der zu verschmelzenden Erze, der Qualitat des Kokses und der Güte der vorhergegangenen Röstung ab. Daß man auch mit rektangularen Öfen glänzende Betriebsergebnisse erhalten kann, beweist der Ofen der RHEINISCH-NASSAUISCHEN BERGWERKS- UND HUTTEN-A -G zu Stolberg, wo man auf 100 *t* Erz mit 7—7½ *t* Koks auskommt.

Das Beschicken der Ofen und die Abführung des Rauches kann in verschiedener Weise erfolgen. Bei einigen Ofen zieht man die Gase durch ein über die Gicht hinausragendes Rohr oder Schornstein ab und beschickt durch seitliche Türen (Laurium). Diese sollen zur Verschmelzung nicht zu zinkreicher Chargen besonders geeignet sein. Bei anderen Anlagen beschickt man den Ofen

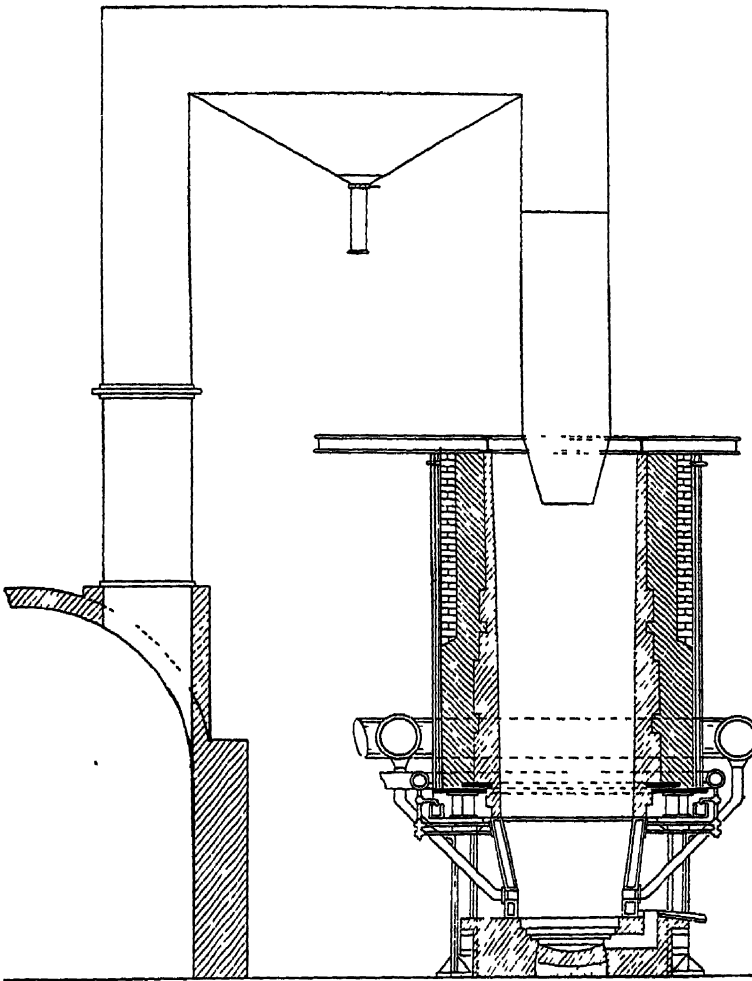



Abb. 169. Hochofen zu Port Pirie.

Abb. 171. Beschickungsvorrichtung der Hochöfen.

von oben und zieht die Gase unter der Gicht ab. Diese Einrichtung ist in mancher Hinsicht bequemer, erfordert aber einen etwas stärkeren Zug, was mit Rücksicht auf Bleiverflüchtigung nicht vorteilhaft ist. Der in dem Freiberger Ofen (Abb. 165 und 166) angebrachte Zylinder, nach dem ursprünglichen Erfinder (PFORT, 1842) auch PFORTscher Gasfang genannt, wird allgemein bei Rundöfen verwendet, während die erste Einrichtung vielfach bei 4eckigen Öfen zu finden ist. Der PFORTsche Gasfang hat den Nachteil, daß er ein Abstoßen der Ofenansätze erschwert. Das Abstoßen der Ofenansätze ist aber für einen flotten Ofengang nachteilig; in den meisten Fällen wird es besser sein, einer übermäßigen Bildung von Ofenansätzen durch andere Maßnahmen, insbesondere eine geeignete Gattierung der Beschickung, entgegenzuarbeiten.

Abb 170 Hochofen zu Port Pirie

Auf den Port-Pirie-Werken werden, wie oben erwähnt, die Gase durch ein Zentralrohr (DARBYS Gasfang) abgezogen, wobei die Beschickung in den Zwischenraum zwischen Zentralrohr und Ofenwänden eingefüllt wird. Durch diese Einrichtung wird der Tendenz der Ofengase, an den Wanden aufzusteigen, entgegengearbeitet.

Der Betrieb beim Erzschmelzen.

Die Herstellung des Mollers geschieht entweder in großen Haufen, den sog Erzbetten, die zur Erzielung einer guten Mischung in horizontalen Schichten aufgetragen und alsdann senkrecht abgestochen werden, oder man

entnimmt die gewogenen Mengen von Erzen und Zuschlagen aus Vorratstrichtern, so daß die Mollerung sozusagen im Wagen selber vor sich geht (HEBERLEIN, *Metallurgie* **1913**, 710) Das letztere System, welches sich beispielsweise auf der Blei-Kupfer-Hutte zu Tooele (Vereinigte Staaten) in Anwendung findet, ist für einen Großbetrieb besser geeignet; indessen dürfte die Mischung weniger gründlich ausfallen als bei Herstellung von Erzbetten. Trotzdem ist es aus wirtschaftlichen Gründen das heute allgemein gebräuchliche Verfahren.

Bezüglich der Größe der Chargen ist zu berücksichtigen, daß kleine Chargen leichter eine vorzeitige Entzündung des Brennmaterials mit nachfolgendem Oberfeuer zur Folge haben, was wiederum ein vorzeitiges Schmelzen, mangelhafte Reduktion und Abkühlung der Schmelzzone nach sich zieht. Größere Chargen sind daher den kleineren vorzuziehen. Auf modernen Werken geschieht das Beschicken der Öfen in Wagen, die, falls das Terrain eine terrassenförmige Anlage der Hütte nicht gestattet, auf geneigten oder vertikalen Aufzügen auf die Gicht befördert werden Bei dem Ausstürzen der Charge ist ein besonderes Gewicht darauf zu legen, daß die groberen Teile der Beschickung nach innen kommen, um der Tendenz der Gase, an den Ofenwänden aufzusteigen, entgegenzuwirken.

Eine derartige Einrichtung zur Verteilung des Materials ist in Abb. 171 dargestellt. Die Wirkungsweise des in die Hochofengicht eingebauten Verteilers ist durch die eingezeichneten Pfeile angedeutet. Der Beschickungswagen hat dabei einen flachen Boden, der aus zwei in der Mitte sich öffnenden Turen besteht. Dieselbe Materialverteilung erreicht man, wenn man einen Wagen mit A-förmigem Boden verwendet, durch welchen die Beschickung gleichfalls gegen die Ofenwände geworfen wird. In beiden Fällen sind gewohnlich noch transversale Verteiler vorgesehen, um Unregelmäßigkeiten in der Beladung der Wagen zu korrigieren In manchen Konstruktionen der letzteren Art sind die Wagen auch mit abhebbaren Oberkasten versehen, in welchem Falle man dem Bodenstück vorteilhaft eine 4seitig pyramidale Form geben kann, um die Charge gegen die 4 Wände des Ofens zu werfen Eigenartig ist die Beladeweise in Laurium. Dort werden die 600 *kg* fassenden Seitenkipper (Abb 168) abwechselnd an die eine und an die andere Seite des Ofens gefahren Wenn die Wagen ausgestürzt werden, öffnen sich die mit Gegengewicht versehenen Türen automatisch, und die Charge gleitet auf geneigten gußeisernen Platten in den Ofen, wobei die gröberen Stucke bis in die Mitte der Beschickungssäule rollen, wahrend das Feine näher der Ofenwandung zuruckbleibt Während die Wagen zu Laurium nur 600 *kg* fassen, haben amerikanische Wagen meistens ein Ladegewicht von 4—6 *t*.

Bezuglich der Stückgroße des Hochofenmaterials soll man nach DWIGHT (INGALLS, S 78) die bestgehende Beschickung erhalten, wenn man $^1/_3$ der Charge 127—50 *mm*, $^1/_3$ 50—12 *mm* und $^1/_3$ unter 12 *mm* Durchmesser hat Bei Ofen, die ausschließlich oder vorwiegend leicht reduzierbares H-H-Gut verschmelzen, braucht man indessen in dieser Beziehung nicht allzu angstlich zu sein, da bei diesem Material eine Zerkleinerung bis zu Kinderkopfgroße ausreichend zu sein pflegt

Entschieden schädlich ist zweifellos ein großer Prozentsatz Feingut, welches, der Hochofencharge in größeren Mengen zugesetzt, die Ofenleistung verringert, die Gasspannung vermehrt, sowie ein ungleiches Aufsteigen der Ofengase und damit einen unregelmäßigen Schmelzgang und Oberfeuer veranlaßt. Sehr unangenehm ist auch das Voreilen des Feinerzes vor die groberen Teile der Beschickung, welches eine Entmischung der Charge und fehlerhafte Schlackenbildung zur Folge hat. Letztere ist notwendigerweise mit starken Metallverlusten verbunden Man sucht diesem Ubel durch Verblasen oder Brikettieren des Feinerzes zu begegnen. In allen Fällen, wo es sich nicht gerade um silber- und goldreiche Erze handelt, ist das Verblasen als das billigere und bequemere Verfahren vorzuziehen, vorausgesetzt, daß die Beschickung genügend Schwefel enthält. Wenn brikettiert werden soll,

pflegt man das Roherz unter Kalkzusatz mit geröstetem Erz oder Rosthüttenflugstaub, also solchen Substanzen, die einen gewissen Prozentsatz Sulfat haben, grundlich zu mischen und in besonderen Pressen unter starkem Druck zu komprimieren. Auf einzelnen Werken werden diese Briketts noch in besonderen Ofen bis zum Sintern gebrannt.

Entfernung von Schlacke und Stein Bei kleinen und mittleren Ofen wird die Schlacke mit dem Stein in gewissen Zwischenräumen abgestochen, worauf man die Stichöffnung mit einem Tonpfropfen verschließt und die Schlacke im Ofen wieder dicht bis unter die Formenebene steigen läßt. Die Schlackenstiche werden dadurch wieder abgekühlt und halten langere Zeit. Bei großen Öfen, bei denen ein fast kontinuierliches Ausfließen der Schlacke stattfindet, pflegt man auch wassergekühlte Schlackenstiche aus Flußeisen oder Kupfer anzuwenden, letztere besonders, wenn viel Stein oder Speise erzeugt wird.

Das Auffangen der Schlacke geschieht am einfachsten in fahrbaren konischen Schlackentöpfen, in denen sich Schlacke und Stein in verschiedenen Schichten übereinander absetzen und nach dem Erstarren durch Handscheidung leicht getrennt werden können. Bei größeren Produktionen sind zur Erzielung einer guten Trennung von Schlacke und Stein eine große Anzahl Schlackentöpfe und dementsprechend auch viel Raum erforderlich, auch ist der Verschleiß der Schlackentopfe bedeutend. Andererseits ist bei einigermaßen reichlicher Steinbildung die Scheidung nicht grundlich, so daß viele Steinpartikelchen mit der Schlacke auf die Halde wandern.

Dem genannten Übelstande sucht man entweder durch Anbringung eines sog. inneren Vorherdes oder durch besondere Einrichtungen zur Steinseparation außerhalb des Ofens abzuhelfen. Der innere Vorherd besteht im wesentlichen aus einem in der Ofenbrust angebrachten gußeisernen, mit Wasser gekühlten oder mit feuerfestem Futter versehenen Kasten ohne Boden, in dem die Schlacke von unten aufsteigt und oben durch eine Rinne in einen Schlackenbehälter abläuft, wahrend der Stein in einem tieferen Niveau von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Diese Einrichtung scheint sich nicht bewahrt, insbesondere keine steinfreie Schlacke geliefert zu haben

Zu den Apparaten für die Steinseparation außerhalb des Ofens gehört zunächst der sog Uberlaufstopf. Er stellt einen gewohnlichen Schlackentopf größerer Abmessungen dar, der mit einem hochgelegenen Schlackenablauf und einem tiefer gelegenen Steinstich versehen ist In großeren modernen Werken ersetzt man diese ziemlich primitive Einrichtung durch einen fahrbaren Vorherd von großem Fassungsraum. Ein Vorherd dieser Art zur Aufnahme von 20 *t* Schlacke und Stein steht zu Laurium in Anwendung Seine Einrichtung ist aus Abb 167 ersichtlich

Bei Darstellung von sehr silberreichem Werkblei ist auch der Stein sehr silberreich In solchen Fällen pflegt man, um etwaigen Steinverlusten vorzubeugen, entweder eine doppelte Separation in Vorherden und Topfen, oder eine einfache Separation in einem besonderen Flammofen vorzunehmen Letzterer wird alsdann mit einer besonderen Feuerung versehen, um die Schlacke flussig zu erhalten und dem Stein eine bessere Gelegenheit zum Absetzen zu geben.

Eine Anlage dieser Art findet sich zu Monterey Dort wird die ganze Schlacke samt dem Stein in große fahrbare Schlackentopfe von 6 *t* Fassungsraum in Zwischenraumen abgestochen. Wenn ein Topf voll ist, wird er von einer kleinen Lokomotive zu dem Separierofen, einem Schmelzflammofen, gezogen und die flüssige Schlacke in ihn entleert Die in dem Topf zuruckbleibenden Schalen sind besonders steinreich, da sich der Stein in den zuerst abgekühlten, an den Wanden des Topfes anhaftenden Krusten besonders anreichert. Diese Schalen gehen daher zur Hochofenarbeit zuruck. Ein Separierofen nimmt über 1000 *t* Schlacke taglich auf, was die ganze Produktion der Anlage darstellt, durch Anordnung eines zweiten Ofens ist die notwendige Reserve für die alle 2—3 Wochen am Ofenfutter erforderlichen Reparaturarbeiten geschaffen. Der Schlackenabstich des Flammofens befindet sich in

der Nähe der Feuerbrücke. Die gereinigte Schlacke wird hier fast kontinuierlich in vier elliptische Schlackentöpfe von 4 *t* Fassungsraum abgestochen, die von einer kleinen Lokomotive zur Schlackenhalde gezogen werden.

Die Abstiche für Stein und ev. abgesetztes Blei befinden sich untereinander am entgegengesetzten Ende. Der Stein wird alle 3—4^h in einen Topf von 7—8 *t* Fassungsraum abgestochen, der von einer Lokomotive abgefahren und alsdann mittels eines Schneckengetriebes gekippt wird, so daß sich sein Inhalt in 10—11 kleinere Töpfe von 700—800 *kg* Fassungsraum entleert. Letztere werden nach hinreichender Kühlung von Hand gekippt, die Steinblöcke zerschlagen und das vorzerkleinerte Material einem Steinbrecher zur weiteren Zerkleinerung zugeführt. Das Blei wird einmal im Tage durch einen tiefer liegenden Stich mit dem gleichzeitig ablaufenden Stein in die Handtöpfe gefüllt, in welche man Haken eintaucht, um den Steindeckel nach dem Erkalten abzuheben, worauf man das Blei in Formen einfüllt. Der Kohlenverbrauch des Ofens beträgt 1% des Gewichts der gefallenen Schlacke. Auf einzelnen Werken wird die Schlacke zum Zweck einer bequemen Entfernung granuliert. Hierbei ist zur Vermeidung von Explosionen wesentlich, daß der Schlackenstrom nicht in den Wasserstrom von oben hineinfällt, sondern von dem Stich aus in diesen ruhig und womöglich mit beträchtlicher Geschwindigkeit hineinfließt.

Eine derartige Einrichtung befindet sich beispielsweise in Laurium, wo 2 Arbeiter pro Schicht genügen sollen, um bei einem Ofen von 300 *t* Durchsatz täglich die gesamte Schlacke zu bewältigen und außerdem die dabei fallenden Mengen von Stein und Speise zu zerschlagen und zu verladen.

Als ein besonderer Apparat zur Vorbereitung des Steines für die Zerkleinerung sei noch derjenige von KILKER erwähnt, der auf den Werken von East Helena mit Erfolg angewendet wird. Dieser besteht im wesentlichen aus 16 horizontalen, im Kreise angeordneten Formen, welche auf einem eisernen, auf Rädern laufenden Rahmen liegen. Der Apparat wird unter den Steinstich gefahren und der Rahmen unter dem Steinstrom derart in rotierende Bewegung gesetzt, daß jede Form eine dünne Schicht geschmolzenen Steins empfängt, welche abkühlt, bevor die nächste Lage eingelassen wird. Der ausgekippte Steinkörper besteht demnach aus unvollkommen aneinanderhaftenden Lagen, die die nachfolgende Zerkleinerung erleichtern.

Bei den Bleischachtöfen, bei denen ein ARENTSscher Stich nicht vorhanden ist, sticht man periodisch Blei und Stein gemeinsam durch den Bleistich ab; die Schlacke wird in diesem Falle für sich allein durch den höher liegenden Schlackenstich abgestochen (s. Abb. 165). In dem Bleiherd erstarrt der Stein rascher als das Blei. Man hängt in den noch flüssigen Stein einen Haken ein und hebt die Steinscheibe nach dem Erkalten desselben mit dem Haken von dem darunter flüssig gebliebenen Blei ab, das in Formen ausgekellt wird.

Die Produkte des Verschmelzens des gerösteten Erzes.

Die Erzeugnisse der Rost-Reduktionsarbeit sind Werkblei, Bleistein und Schlacke, gelegentlich auch Speise, sowie außerdem Ofenbruch, Gekrätz und Flugstaub

Das Werkblei wird aus dem Brunnen entweder direkt in Formen ausgekellt, oder es fließt aus ihm in einen Kessel, in dem es abkühlt, wobei die gebildete Kratze abgeschäumt und auf den Ofen zurückgegeben wird Die letztere Methode ist vorzuziehen, besonders wenn das Blei an Entsilberungswerke verkauft wird, da die dem Blei beigemischte Kratze, welche stets silberärmer als das Blei ist, die Probenahme sehr erschwert. Auf vielen Werken sind diese Kühlkessel fahrbar und wird das Blei nach einer Zentralgießhalle gefahren, wo es entweder in Formen oder in größere mit Feuerung versehene Kessel behufs Abnahme der Krätze entleert wird. Die Reinheit des Bleies richtet sich nach dem Vorhandensein von Fremdkörpern, die eben die Veranlassung zur Bildung von Krätzen geben. Gold und Silber bleiben im Werk-

blei, doch ist ihre Verteilung ziemlich unregelmäßig. Sie konzentrieren sich nämlich in denjenigen Teilen des Barrens, die am schnellsten abkühlen, d. h. am Boden und an den Seiten. Es ist daher bei Verkauf von silberhaltigem Blei besondere Vorsicht bei der Probenahme notig. Über die Zusammensetzung von Werkbleien gibt folgende, aus COLLINS' Werk entnommene Tabelle Auskunft:

	Freiberg (Sachsen)	Mechernich	Přibram (Bohmen)	Andreasberg (Oberharz)	Overpelt (Belgien)	Laurium (Griechenland)	Port Pirie (Australien 1896)	Port Pirie (Australien 1906)	Leadville (Colo.)	Trail (B. C.)
Pb .	95,088	99,5913	97,3597	98,9105	98,78	97,38	96,5900	98,870	99,0798	98,1014
Ag	0,470	0,0215	0,4230	0,0930	0,14	0,15	1,0730	–	0,6112	0,8934
Au .	–	Spuren	Spuren	–	Spuren	0,0004	0,0007	–	0,0009	0,0122
Bi	0,019	"	0,0070	0,0195	–	0,05	–	–	Spuren	–
Cu .	0,225	0,1332	0,1100	0,0347	0,19	0,38	0,8200	0,452	0,0479	0,1800
As	1,826	–	0,2900	0,0652	0,08	0,40	0,3800	0,124	?	0,1693
Sb .	0,958	0,2180	1,5240	0,3886	0,72	1,60	0,7100	0,201	0,2139	0,6076
Sn .	1,354	–	0,2500	0,1715	–	–	–	–	Spuren	0,0289
Cd	–	–	–	Spuren	–	–	–	–	"	–
Zn .	0,002	0,0060	0,0012	0,0016	–	–	Spuren	0,049	0,0016	–
Fe	0,007	0,0300	0,0036	0,0054	0,04	–	0,0200	0,0390	0,0063	0,0140
Ni	–	Spuren	0,0015	0,0063	–	–	–	–	–	–
S .	0,051	–	0,0300	–	0,08	–	0,1400	0,177	–	–

Der beim Bleischmelzen erzeugte Bleistein ist hauptsächlich Schwefeleisen, in welchem das Eisen durch Blei und Kupfer, in geringerem Maße auch durch Zink, Silber, Nickel, Kobalt, Mangan, Arsen, Antimon, Calcium, Barium und Magnesium ersetzt ist. Der Kupfergehalt des Steins hängt von dem Kupfergehalt der Erze ab, da fast das ganze Kupfer in den Stein geht. Der Bleigehalt des Steins wird durch die Höhe des Ofens und den Schmelzpunkt der Schlacke bedingt. Im allgemeinen ist der Bleigehalt des Steines umso geringer, je höher der Ofen und je hoher der Schmelzpunkt der Schlacke ist. In einigen Fällen ist auch das Vorkommen von Eisenoxyduloxyd im Stein nachgewiesen worden. Da in der Regel im Stein weniger Schwefel vorhanden ist, als den Sulfiden der im Stein vorhandenen Metalle entspricht, nimmt man an, daß ein gewisser Prozentsatz metallisches Eisen im Schwefeleisen gelost vorhanden ist

An Silber ist gewöhnlich mehr vorhanden, als dem Bleigehalt entspricht, was daher rührt, daß das Schwefeleisen und insbesondere das Schwefelkupfer des Steins gleichfalls einen Teil Silber, namentlich in der Form von Schwefelsilber, aufnehmen, dagegen finden sich von Gold im Stein viel geringere Mengen, als dem Bleiinhalt entspricht. Der Bleigehalt des Steins geht selten über 20% und der Kupfergehalt über 15% hinaus Der Eisengehalt schwankt gewöhnlich zwischen 30 und 60%, der Schwefelgehalt zwischen 10 und 20%, doch sind auch Schwefelgehalte von über 20% häufig

Bei Verschmelzung von kupferhaltigen Erzen gibt man den erhaltenen Stein auf den Hochofen zurück, um seinen Kupfergehalt auf 10–14% Kupfer anzureichern. Alsdann wird er geröstet und für sich, bei Vorhandensein von sauren Kupfererzen mit diesen unter Zuschlag von Schlackenschalen und Retourschlacken vom Erzschmelzen zusammen verschmolzen Diese Arbeit fallt bereits in den Rahmen der Kupferverhüttung (s Kupfer).

Ist die Menge des Kupfers im Stein zu gering, um ihn sofort auf Kupfer weiterzuverarbeiten oder ist die Menge des Kupfers im Stein zu gering, als daß sich eine Gewinnung des Kupfers lohnt, so ist die einfachste Methode der Weiterverarbeitung des Steins, ihn zu mahlen und der gewohnlichen Rundofen- bzw Konvertercharge zuzusetzen, wodurch nicht nur der Blei- und Silbergehalt, sondern auch der Eisengehalt des Steins ausgenutzt wird.

Auf europäischen Hütten arbeitet man im allgemeinen durch sorgfältige Rostung und Konvertierung auf einen moglichst geringen Steinfall hin. In Amerika befolgt man vielfach die Methode, schwefelhaltige Erze ohne irgend welche Zuschlage, außer etwas Kieselsäure, roh zu verblasen, wodurch naturgemäß die Steinproduktion stark vermehrt wird. Nach COLLINS (S. 242) soll sogar ein Bleisteinfall von 7—10%, auf die Beschickung gerechnet, dem Hochofengang forderlich sein, da, ein gutes Absetzen des Steins vorausgesetzt, eine reinere Schlacke bei geringerem Brennstoffverbrauch erzeugt werde. In Europa ist man darüber anderer Ansicht, und die Koksverbrauchszahlen auf europaischen Hütten (7—9%) gegenüber 12% in Amerika sprechen nicht zugunsten der amerikanischen Anschauung. Rechnet man dazu noch die nicht unbedeutenden Verarbeitungskosten des Bleisteins, so darf man wohl behaupten, daß die durch mangelhafte Röstung bewirkte Verbilligung der Röstkosten durch Verteuerung der Schachtofenarbeit und die Kosten der Bleisteinverarbeitung mehr als ausgeglichen wird, abgesehen von den bei der Bleisteinverarbeitung eintretenden Blei- und Silberverlusten.

Nach unseren Anschauungen ist daher ein größerer Steinfall, außer bei kupferhaltigen Bleierzen, nur bei bleiarmen Beschickungen (10—12%) zu rechtfertigen, ein Fall, der allerdings auf amerikanischen Hutten öfters vorkommt. In diesem Falle hat namlich die amerikanische Praxis gezeigt, daß ein gutes Ausbringen von Gold und Silber nur dann zu erzielen ist, wenn an Werkblei plus Stein mindestens 18% vom Beschickungsgewicht fallen (*Metall u. Erz* **1913**, H. 22).

Speise Die beim Bleischmelzen erhaltene Speise ist vorzugsweise eine Eisen-Arsen-Verbindung bzw. -Legierung, welche auch mehr oder weniger Schwefel, Kupfer, Nickel, Kobalt, sowie etwas Silber und Gold enthalt. Der Silbergehalt der Speise pflegt nicht hoch zu sein; sie ist gewöhnlich wesentlich ärmer an Silber als der Bleistein, dagegen enthält sie größere Gold- und Platinmengen, als ihrem Bleigehalte entspricht. Arme Speisen werden haufig nicht weiter verarbeitet, nickel- und kobalthaltige Speise wird in Freiberg tot geröstet und alsdann in einem kleinen Pilzofen mit Pyriten, Bleiglanz, Steinschlacke, silberarmer Glätte, Herd und etwas Flußspat als Flußmittel geschmolzen (*Glückauf* **1905**, 6 und 1165). Man erhält dabei eine zweite silberarme, aber kobalt- und nickelreiche Speise, welche einer zweiten ähnlichen Konzentration unterworfen und alsdann an die Nickel-Kobalt-Werke abgegeben wird.

Auf den GERMANIAWERKEN in Utah (COLLINS, 283) wird die zerkleinerte Speise in BRUCKNER-Zylindern in Mengen bis zu 20% mit gewohnlichen geschwefelten Erzen geröstet Hierdurch wird das Arsen als As_2S_3 verfluchtigt, welches sofort zu As_2O_3 und SO_2 oxydiert wird Das Röstgut geht in den Hochofen, wobei nicht nur der Blei- und Silbergehalt gewonnen, sondern auch der Eisengehalt der Speise ausgenutzt wird

Schlacke Die Zusammensetzung der Schlacke ist schon besprochen worden, sie soll nicht mehr als $^1/_2$—1,5% Blei und 0,0005—0,0010% Silber enthalten und wird in der Regel ohne weiteres abgesetzt, falls sie diesen Gehalt nicht übersteigt, mit Ausnahme eines gewissen Teils, den man der Hochofenbeschickung zur Erleichterung des Schmelzganges zusetzt Diese Menge pflegt 10—20% der Beschickung zu betragen, auf einzelnen Werken ist die Menge der Retourschlacke erheblich großer. Vorzugsweise verwendet man hierzu die früher besprochenen Schlackenschalen, da diese den großten Prozentsatz Stein zu enthalten pflegen.

Beispiele des Rost- und Reduktionsprozesses

Betrieb auf Friedrichshutte Uber die mit dem H-H-Verfahren auf der Friedrichshutte erzielten Betriebsergebnisse wurde im Jahre 1905 in der Zeitschrift fur das Berg-, Hutten- und Salinenwesen im preußischen Staate eine Arbeit von BIERNBAUM veroffentlicht, die dadurch besonders interessant ist, daß in ihr in schlagendster Weise die Vorzuge des H-H-Verfahrens gegenuber den bisher angewendeten Prozessen auseinandergesetzt wird Sie verdient daher eine ausfuhrliche Behandlung, und man wird aus ihr die wirtschaftlichen Grunde fur die durch den H-H-Prozeß erfolgte Umwalzung des Bleihuttenwesens unschwer entnehmen

Bis zum Jahre 1900 erfolgte auf dem genannten Werk das Verarbeiten der Bleierze zum Teil nach dem Rost-Reaktionsverfahren im Flammofen, zum Teil nach dem Rost-Reduktionsverfahren durch Rosten im Fortschaufelungsofen und Verschmelzen des Rostgutes und der Flammofenruckstande im Schachtofen Bestimmend war bei diesen Verfahren der Blei- und Zinkgehalt der Erze, u. zw wurden die bleireicheren und zinkarmeren Erze im Flammofen unter Gewinnung von Werkblei, die bleiarmeren und zinkreicheren im Fortschaufelungsofen und Schachtofen verarbeitet. Etwa $^2/_5$ der jahrlich zur Verhuttung kommenden Bleierze wurden den Flammofen und $^3/_5$ den Rostofen zugefuhrt. Nach Einführung des H -H -Prozesses wurden mehr oder weniger samtliche Bleierze ohne Rucksicht auf den Blei- und Zinkgehalt nach diesem Verfahren verhüttet, und es standen zu diesem Zweck im Jahre 1905 sechs kleinere mechanische Rundofen von 6 *m* Durchmesser, ein großerer, ebenfalls mechanischer Rundofen von 8 *m* Durchmesser und zwei gewohnliche feststehende H -H -Ofen mit Handbetrieb, Fortschaufelungsofen, in Anwendung Das Verblasen erfolgte in Konvertern von birnförmiger oder halbrunder Form

Um die verschiedenen Ofensysteme bezuglich ihrer Leistung zu vergleichen, geht BIERNBAUM von einer Verarbeitungsmenge von 55 000 *t* Erz in 300 Arbeitstagen aus Die Tagesleistungen stellten sich nach den dortigen Erfahrungen wie folgt

5 *t* in Flammofen,	27 *t* in rotierenden H -H -Ofen von 6 *m* Durchmesser,
8 „ „ Sinterofen,	55 „ „ „ „ „ „ „ 8 „ „
18 „ „ feststehenden H -H -Ofen,	

Unter Berucksichtigung der notigen Reserven an Ofen müßten demnach zur Verarbeitung von 55 000 *t* Erz vorhanden sein an.

Flamm- 15 und Sinterofen 15 30 Stuck	mechanischen 6-*m*-Rundofen . . 8 Stuck
feststehenden H -H -Ofen . . . 12 „	„ 8 „ „ . 4 „

In bezug auf die Zahl der an den Ofen beschaftigten Arbeiter trat ein ahnliches Verhaltnis zutage Es erfordern namlich 14 ständig in Betrieb stehende Flammofen ein tagliche Belegschaft von 84 Mann, 13 Sinterofen 104 Mann, zusammen 188 Mann, dagegen erfordern 10 feststehende H.-H.-Öfen 100 Mann, 7 mechanische 6-*m*-Ofen 42 Mann und 3 mechanische 8-*m*-Rundöfen 14 Mann. Die Leistung pro Arbeiter stellt sich demnach auf.

bei den Flammofen . . 0,83 *t*	bei den mechanischen 6 *m*-Rundofen . 4,50 *t*
„ „ Sinterofen . . 1,00 „	„ „ „ 8 „ „ . 11,80 „
„ „ feststehenden H -H.-Ofen 1,80 „	

Eine ahnliche Reduktion trat im Kohlenverbrauch ein Dieser stellt sich beim Flammofen auf 50,3%, bei Sinterofen auf 28,7%, feststehenden H -H -Ofen auf 10,3%, H -H -Rundofen auf 7,3%.

Doch beschranken sich die Vorteile des H -H -Verfahrens gegenuber den fruheren Prozessen nicht nur auf die Verminderung der Rostkosten, sondern es treten ahnliche Vorteile auch durch Beschleunigung der Schachtofenarbeit ein Nach den von BIERNBAUM in dieser Hinsicht aufgestellten Tabellen stellt sich die Leistung bei den Schachtofen im Vergleich zu fruher wie folgt·

Art des Schachtofens	Art der Beschickung	Tagliche Durchsatzmenge *t*	Tagliche Werkbleierzeugung *t*	
3formiger Schachtofen	Flammofenrückstande / Gesinterte Schlieche	36	6–7	Niedrige Windpressung
8formiger „	Flammofenruckstande / Gesinterte Schlieche	36–38	6–7	
3formiger „	H -H -Rostgut	36	11–12	
8formiger „	H -H -Rostgut	65–72	24–26	Hohe Windpressung
15formiger „	H -H -Rostgut	270	90–100	

BIERNBAUM bemerkt hierzu ganz richtig, daß die porose Beschaffenheit des Rostgutes, welche eine bessere Reduktion desselben durch die Ofengase zulaßt, und die Beimengung der Zuschlage in geschmolzenem Zustande, welche eine vorteilhafte Ausnutzung der Temperatur bewirkt, in Verbindung mit dem hohen Bleigehalt und geringen Zinkgehalt eine leichtere Schmelzbarkeit des Rostgutes von der H -H -Anlage bedingte und die Anwendung von hoheren Windpressungen ohne Gefahr fur hohere Bleiverluste erlaubte. Uber die Leistung pro Arbeiter gibt folgende Tabelle Aufschluß

Art des Ofens	Natur der Beschickung	Tagliche Durchsatzmenge in *t*	Anzahl Arbeiter	Charge pro Arbeiter in *t*	Tagliche Werkbleierzeugung in *t*	Tagliche Werkbleierzeugung pro Arbeiter in *t*
3formig	Gesinterte Schlieche / Flammofenruckstande	36	6	6	6	1
8 „	Flammofenruckstande	38	6	6,3	8	1,3
3 „	H -H -Rostgut	36	6	6,0	12	2,0
8 „	H -H -Rostgut	72	12	6,0	26	2,1
15 „	H -H -Rostgut	270	34	7,9	90	2,6

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Leistung pro Arbeiter nicht in dem Maße gewachsen ist wie bei der Rostarbeit, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß die Arbeit, welche die meisten Kräfte erfordert, wie das Beschicken der Öfen, das Abfahren der Schlacke und das Ausgießen des Bleies, noch nicht durch mechanische Einrichtungen erfolgte, was ja inzwischen bei modernen Öfen wenigstens teilweise geschehen ist.

Die Kosten für die Bewegung der Rundöfen und die Erzeugung des gepreßten Windes sind den beim Rösten und Schmelzen gemachten Ersparnissen gegenüber ganz unbedeutend und wurden, wie BIERNBAUM nachweist, durch verringerten Verschleiß von Gezähen und geringere Ofenunterhaltungskosten mehr als ausgeglichen.

Rechnet man daher zu all den erwähnten Vorteilen noch die Herabsetzung des Koksverbrauches, der in Friedrichshütte von 9,39 auf 8,17% des Chargengewichts herunterging, die bessere Abröstung und die dementsprechend geringere Steinproduktion, so nimmt es kein Wunder, daß der Erfolg des H.-H.-Prozesses ein so gründlicher und allgemeiner geworden ist.

Betrieb zu Binsfeldhammer. In der Hütte Binsfeldhammer zu Stolberg (*Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 599) werden pro Jahr 30000–36000 *t* Blei- und Silbererze einschließlich gewaschener bleihaltiger Aschen- und Muffelrückstände verschmolzen. Aus den eigenen Gruben sowie aus fremden deutschen Gruben stammen nur 8000–9000 *t*, 3000–4000 *t* sind Aschen u. s. w., während der Rest aus australischen Konzentraten besteht. Die gesamten Erze enthalten 65–72% Blei und 60–90 *g* Silber per 100 *kg*, 5–8% Zink und 13% Schwefel im Mittel. Die Vorbereitung der Erze für die eigentliche Verhüttung erfolgt durch Vermahlen der geringen Menge Stücke und Graupen auf einem Siebkollergang, welcher auch die Zerkleinerung des Kalksteins besorgt. Für die Röstung werden die Erze mit Sand oder sauren Erzen und mit gemahlenem Kalkstein gemischt. Als Mischer dient eine RAPS-Trommel, die es ermöglicht, mit 4 Mann in 8h 140 *t* vollkommen zu mischen. Die Vorröstung erfolgt in vier kleinen H.-H.-Rundöfen von 6 *m* Durchmesser. Die Erze, welche 13% Schwefel enthielten, geben eine Mischung von 130 Tl. mit 10% Schwefel. Diese Schwefelmenge verbleibt fast ganz in dem vorgerösteten Material, denn nach dem Verlassen der Vorröster sind noch 2–3% Sulfat- und 6–7% Sulfidschwefel vorhanden, während die Gase nur 0,2–0,3 Vol.-% SO_2 enthalten. Außer dieser Sulfatbildung findet ein geringes Zusammensintern der feinen Erzteilchen statt, was für den folgenden Verblaseprozeß vorteilhaft ist. Das Verblasen erfolgt in rotierenden Sintermaschinen, Patent v. SCHLIPPENBACH. Jeder Herd röstet in 24h 45–50 *t* auf 1–1½% Sulfid- und 2–2½% Sulfatschwefel ab und liefert ein für den Schachtofen sehr geeignetes stückiges, sehr poröses Material. Die Belegschaft der Röstung beträgt 21–22 Mann.

Von der Trennung der Gase war schon die Rede. Die reichen Gase werden gekühlt, filtriert und auf Schwefelsäure nach dem Verfahren SCHRÖDER-GRILLO verarbeitet. Bei Verarbeitung von 100 *t* Erz pro Tag beträgt die Produktion 13–17 *t* H_2SO_4 von 100%.

Die Schachtofenanlage besteht aus 2 Wassermantelöfen von 3×1 *m* bzw. 4,5×1 *m* in der Düsenebene, welche 14 bzw. 18 Düsen von 80 *mm* Mündung haben. Der kleinere Ofen schmilzt 250–260 *t*, der größere 250–350 *t* Beschickung in 24h mit einem Koksverbrauch von 7–7½%. Die Werkbleie enthalten 120–150 *g* Silber pro 100 *kg* und 98% Blei. Der Steinfall beträgt bei reiner Erzarbeit 0,4–1%, auf die Beschickung bezogen, mit 10–15% Kupfer, der höchste Steinfall im Jahresdurchschnitt 2,5–2,7%, was ebenfalls sehr gering ist, wenn man berücksichtigt, daß Krätzen, Ausbruch und die Kupferschlicker vom Raffinieren und selbst Stückerze in die reguläre Hochofenbeschickung gegeben werden.

Die Schlacke läuft durch einen Überläufer, der den Stein zurückhält, in kleine Schlackentöpfe, die durch Seilbahn flüssig zur Halde gehen. Als Schlackentyp gilt 28% SiO_2, 32% FeO und MnO, 16–17% CaO, 11–12% ZnO, 7% Al_2O_3 = 95%. Der Bleigehalt soll unter 1,5% Blei betragen. Durchschnittlich enthält die Schlacke 1% Blei.

Die Bleihütte zu Trail, Britisch-Kolumbien (*Mineral Industry* **1909**, 478), hat eine H.-H.-Röstanlage mit acht mechanischen HEBERLEIN-Öfen und 24 Töpfen. Von den zu verhüttenden Erzen sind 80% Bleiglanzkonzentrate mit 45–75% Blei, 10% oxydische Bleierze und der Rest Gold- und Silbererze sowie etwas Konzentrat von Golderzpochwerken. Die Erze werden in großen, flachen Behältern von 600–700 *t* Fassungsraum so gattiert, daß die Mischung durchschnittlich 50% Blei enthält. Die Charge für die HEBERLEIN-Öfen enthält 40–44% Blei, 10–13% Eisen, 8–10% SiO_2, 7–10% CaO und unter 10% Zn.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß Chargen mit über 45% Blei sich nicht gut verblasen, die besten Röstklinker wurden bei 38–40% Blei erzeugt. Die Röstcharge wird aus gattiertem Erz, Kalkstein, Pochwerkskonzentraten und bleireichem Stein zusammengesetzt und in einem zylindrischen Mischer gemischt.

Die Röstöfen haben einen Durchmesser von 7924 *mm* und machen eine Umdrehung in 3'. Die Feuerung ist 1828 *mm* lang bei 914 *mm* Breite. Die in der Mitte aufgegebene Charge enthält 14–17% *S*, durchläuft den Ofen in einem Zeitraum von 2h und enthält nach der Röstung 8–8,5% Schwefel (9,4% Schwefel wird als zulässige Grenze betrachtet). Die Leistung der Öfen beträgt 38–45 *t* in 24h. Das ausgetragene Erz fällt durch einen Wasserschauer in einen gemauerten Vorratsbehälter. Die Wassermenge soll so reguliert werden, daß das abgekühlte Röstgut etwa 5% Feuchtigkeit enthält. Die Konverter haben einen Durchmesser von 2642 *mm* und fassen eine Charge von 10 *t*. Die verblasene Charge wird auf einen gußeisernen Konus ausgestürzt und alsdann in einem Steinbrecher auf 152 *mm* Stückgröße zerkleinert. Armer Kupferstein wird in O'HARA- oder GODFREY-Öfen vorgeröstet und im Konverter ohne Kalkzusatz verblasen. Bleistein mit 25% *Pb* wird ähnlich behandelt.

Die Schmelzhütte umfaßt einen Ofen von 1143×3556 *mm* in der Formenebene, der täglich 150 *t* Erz verschmilzt, einen zweiten 1143×4064 *mm* mit einer Leistung von 170 *t* und einen dritten 1143×5461 *mm* mit einer Leistung von 240–250 *t*. Der kleine Ofen hat 7 und der größere 8 Formen

von 102 *mm* Russelmundung auf jeder Seite Die Hohe der Beschickungssaule betragt 5334 *mm* und die Windpressung 140 *cm* Wassersaule Die Charge enthalt 85% H.-H -Gut (nie weniger als 75%), und der Bleiinhalt der Charge stellt sich ausschließlich der Retourschlacke auf 40%, bei niedrigem Schwefelgehalt hat man auch mit 45% gute Ergebnisse erhalten Der Schwefelgehalt der Hochofenbeschickung betragt normal 3%, er soll 4% nicht ubersteigen Eine Erhohung des Steinfalles um 2% setzt die tagliche Ofenleistung um 10–20 *t* Erz herab Von dem in der Beschickung noch enthaltenen Schwefel werden im Hochofen noch etwa 30–40% entfernt Man arbeitet auf eine Schlacke von 31–33% SiO_2, 24–30% *FeO* (*MnO*) und 18–20% Kalk hin Der Kalkgehalt der Schlacke muß reduziert werden, wenn der Zinkgehalt uber 12% steigt Gewöhnlich schwankt der Zinkgehalt zwischen 7 und 12% Der Tonerdegehalt bewegt sich zwischen 8 und 16%, die Schlacke enthält im Durchschnitt 1% Blei und 0,4 Unzen Silber. Das Blei lauft kontinuierlich aus dem Bleibrunnen zum Abziehen der Kratze in einen von 2 Kuhlkesseln und wird in 41 *kg* schwere Barren gegossen. Ein Ofen produziert etwa 70 *t* Werkblei in 24h

Die nordamerikanischen Bleihutten (HEBERLEIN, *Metall u. Erz* **1913**, H. 22) kann man in 2 Gruppen einteilen, u zw in solche, welche bleireiche Erze über 65% Blei für sich allein verarbeiten, und in solche, welche eine bleiarme Beschickung mit kupferarmen Silber-Gold-Erzen verschmelzen Die reichen Bleierze werden entweder im schottischen Herde verarbeitet, wobei man 50% ihres Bleigehaltes erhalt (Rost-Reaktionsmethode), oder man rostet diese Erze im HUNTINGTON-HEBERLEIN-Rundofen und in HUNTINGTON-HEBERLEIN-Konvertoren oder direkt unter Zugabe von Kieselsaure und etwas Flugstaub auf DWIGHT-LLOYD-Apparaten ab, woran sich die Reduktion im Schachtofen schließt Die bleiarmen Erze gelangen bei einem Schwefelgehalt bis 4½% direkt auf den Schachtofen; bei höheren Gehalten werden sie wie die bleireichen entweder nach dem H.-H.-Verfahren oder in dem DWIGHT-LLOYD-Apparat gerostet und gesintert und gelangen dann zu dem Schachtofen Der Stein wird in einem Vorherd aufgefangen, und die arme Schlacke fließt aus diesem in die Schlackentopfe, welche zur Halde gehen. Fast durchweg enthalt der erste Stein nicht mehr als 10—12% Kupfer. Bei hoheren Gehalten soll man Schwierigkeiten mit dem automatischen Stich bekommen Dieser erste Stein wird gemahlen und in den obengenannten Apparaten gerostet und gesintert und dann im Schachtofen auf 40–45% konzentriert, um in dieser Form an die Kupferhutte versendet zu werden

Als Beispiel einer modernen Kombination des Rost-Reduktionsverfahrens mit dem schottischen Herdofenprozeß kann die Anlage der FEDERAL LEAD Co zu Alton (Ming. and Engineer. World, 30. Aug **1913**) dienen Die Hutte verarbeitet als Hauptschmelzmaterial Bleikonzentrate mit 70% Blei nebst einer geringen Menge von Schlammen

Die Erze haben folgende Zusammensetzung

	Konzentrate	Schlamme
Pb . . .	70%	42%
CaO (*MgO*)	4 %	10%
SiO_2	2 %	10%
Cu	0,15%	–
S	13%	8%
Zn .	2,5 %	6%
Fe .	5 %	8%

Außer diesen Erzen werden auf dem genannten Werke noch Konzentrate und Schlamme fremder Gruben und Waschen sowie auch Flammofenschlacken und Herdofenschlacken verschmolzen Die hochgradigen Konzentrate verarbeitet man nach dem schottischen Verfahren auf Herden, wobei 50% des Bleiinhaltes ausgebracht und die Ruckstande in einer und derselben Operation gerostet werden Wie immer bei den Herdverfahren werden großere Mengen Flugstaub erzeugt, welche mit Konzentraten und rohem oder gerostetem Stein zusammengesintert und alsdann im Schachtofen verschmolzen werden.

Die Herdarbeit wird in 30 Herden von bereits fruher erwahnten Abmessungen ausgefuhrt Die Rösthutte besteht aus einer H -H-Anlage und zwei DWIGHT-LLOYD-Sintermaschinen Die ursprunglich fur die Steinrostung vorgesehenen Fortschauflungsofen sind stillgelegt Die H -H -Anlage umfaßt zehn 12-*t*-Konverter und 3 GODFREY-Ofen, wovon aber nur ein Rostofen und 1–2 Konverter in Betrieb sind Die DWIGHT-LLOYD-Maschinen haben Roste von 762 *mm* Breite, der Saugkasten mißt 546×3810 *mm*, der Unterdruck betragt 63 *mm* Eine Maschine verarbeitet taglich 45–60 *t* Material, je nach der Beschaffenheit der vorgelaufenen Mischung Die regulare Beschickung besteht aus 20% Flugstaub, 20% Konzentraten, 30% gerostetem Bleistein, 5% rohem Bleistein und 15% Sand Eine andere Charge besteht zur Halfte aus Schlammen, zur anderen Halfte aus Erz, Kiesabbranden und Sand, die verblasen wird Der Stein wird auf einem GODFREY-Ofen vorgerostet, der taglich 30 *t* mit einem Kohlenverbrauch von 10% abrostet, der Schwefelgehalt des Steins wird dabei von 22% auf 9% herabgesetzt

Als beste Steinverarbeitungsmethode hat sich ergeben, den im Rundofen vorgerosteten Stein mit so viel Eisen- und quarzigen Zuschlagen zu verblasen, als zur Bildung der gewunschten Hochofenschlacke erforderlich ist

Die Schmelzhutte umfaßt 3 Hochofen von 1010×2438 *mm* Querschnitt in der Formenebene, sechs 76-*mm*-Formen auf jeder Seite und 6248 *mm* nutzbare Hohe Die Windpressung betragt 89 *cm* Die Mollerwagen laden 3400 *kg* Die Hochofencharge besteht aus Verblasegut, Herdschlacke und gerostetem Flugstaub aus der Sackfilteranlage, sie wird so gattiert, daß nach Abzug von 40% Blei und 17% Steinfall sich eine Schlacke mit 32% SiO_2, 30–33% *FeO*, 16–19% *CaO* und *MgO*, 8% Zink und bis zu 9% Al_2O_3 ergibt Der Brennstoffverbrauch soll 8,5–9% (auf festen Kohlenstoff bezogen) betragen. Die Schlacke geht durch einen Uberlauftopf zum Absetzen des Steins in kleinere

Topfe, die auf die Halde entleert werden Die Schlackenschalen werden auf den Hochofen zurückgegeben, die abgesetzte Schlacke enthält 0,5 – 1,3% Blei.

Ein interessantes Bild bildet der Betrieb in Laurium – PROST, Cours de Métallurgie des métaux autres que le fer S. 239 –, da die dort verschmolzenen Erze wegen ihres hohen Gehaltes an Zink und Aluminium besonders schwer schmelzbar sind und ein Zuschlag von nicht bleihaltigem Material bei dem geringen Bleigehalt der Erze ausgeschlossen ist. Es erfordert daher die gebildete Schlacke hohere Ofentemperaturen, als sonst bei der Bleischmelzung ublich sind, man schmilzt dementsprechend in besonders hohen Ofen und mit einer sonst in der Bleiverhuttung nicht ublichen Pressung (175 – 195 *cm* Wassersaule) Die ungefahr aus 5 *t* bestehende Charge wird auf 8 Wagen verteilt und gleichzeitig durch 8 in der Gichthaube vorgesehene Turen eingesturzt Die Kokscharge von etwa 624 *kg* sturzt man aus 4 Turen ein und breitet sie uber die Erzbeschickung aus Die Menge des eingeblasenen Windes beträgt 350 m^3 pro 1′

Mit der oben angegebenen Pressung setzt man 250 – 275 *t* Erz täglich durch und erzielt dabei eine Ausbeute von 90%.

Die Schlacke zeigt nach PROST folgende, von der fruher angefuhrten COLLINSschen Tabelle etwas abweichende Zusammensetzung

SiO_2	= 25,20	MgO	Spuren
Fe	= 23,24	Zn	= 9,87
Al_2O_3	= 11,38	Pb	= 0,80
Mn	= 2,24	S	= 0,78
CaO	= 17,33	Ag	= 10,00 *g* pro 1 *t*

Der Koksverbrauch wird zu 13 – 14% vom Erzgewicht angegeben

Bezuglich der in Freiberg fruher angewendeten Verhuttungsverfahren sei auf die Huttenkunde von SCHNABEL verwiesen. Für die Zeit vor dem Kriege gibt ein Aufsatz, der in dem Jahrbuch fur das Berg- und Huttenwesen im Konigreich Sachsen 1912, „Die staatlichen Huttenwerke auf der Erzgebirgischen Ausstellung zu Freiberg 1912", veroffentlicht worden ist, ein Bild des dortigen Betriebes, das zeigt, daß die SCHNABELsche Darstellung auf diese Zeit nicht mehr zutrifft. Die Verarbeitung der Bleierze erfolgt auf der Muldener und Halsbruckener Schmelzhutte, wo die in besonderen Nebenbetrieben entschwefelten, entarsenierten oder entzinkten Erze mit den übrigen Gold-, Silber-, Blei- und Kupfererzen zu großen Beschickungen vereinigt werden. Die Röstung erfolgt in einer H-H-Anlage. Das Rostgut wird in Pilzofen von 100 *t* taglicher Leistung verschmolzen Es fallen dabei, neben dem Werkblei, kupferhaltiger Stein und nickel-kobalt-haltige Speise, welche Zwischenprodukte einer besonderen Weiterverarbeitung auf Kupferstein und Nickel-Kobalt-Speise unterzogen werden Auch die zumeist einen erheblichen Edelmetall- und Bleigehalt aufweisende Erzschlacke bedarf einer mehrmaligen Umschmelzung, bevor sie abgesetzt oder auf Straßenschotter und Pflastersteine verarbeitet werden kann Nach dem Kriege haben sich die Betriebsverhaltnisse weiter ungunstig gestaltet, da die Menge der fremden Erze, die zur Verfugung steht, noch geringer geworden ist und einheimische Erze nach der Einstellung der meisten sachsischen Gruben nur in sehr geringen Mengen zur Anlieferung gelangen. Daß die Freiberger Hutten weit mehr durch ihre Produktion an Edelmetallen und die vorbildliche Verwertung der Nebenprodukte als durch ihre Bleierzeugung bedeutend sind, laßt sich aus der Tabelle ihres Produktenverkaufes ersehen

Ebenso wie die Freiberger Hutten haben auch die Hutten des Harzes ihre fruhere Bedeutung als bleiproduzierende Werke verloren Die Verhüttung uberseeischer Erze wurde im Oberharz im Jahre 1912 ganzlich aufgegeben (*Ztschr Berg-, Hutten-Sal* **1912**, 147), wodurch die damit beschaftigten staatlichen Hutten zu Altenau und Andreasberg zum Erliegen kamen Die Forderung der Oberharzer Gruben, welche im Jahre 1926 nur noch 9081 *t* Blei ergab, wird auf der Klausthaler Hütte verarbeitet, auf der das alte Niederschlagsverfahren durch Windrostung in H-H.-Ofen und kleinen Konvertoren ersetzt worden ist Gegenwartig wird dieser Verblasebetrieb durch das Saugeverfahren in Tischapparaten, Bauart v SCHLIPPENBACH, ersetzt Die Gase des Verblaseprozesses werden einer SCHMIEDEL-KLENCKE-Anlage zur Erzeugung von Schwefelsaure zugefuhrt Die bisher verwendeten 5formigen Schachtofen mit 1 *m* Durchmesser in der Formebene ohne Wasserkühlung derselben sind zum Teil durch einen großeren und hoheren Rundofen ersetzt worden.

3. *Die Niederschlagsarbeit.*

Dieses Verfahren beruht auf der Zerlegung von Bleiglanz durch metallisches Eisen bzw. Eisenoxyd und Kohle im Schachtofen. Das Verfahren ist namentlich im Oberharz entwickelt worden, wo es aber im Laufe der letzten Jahrzehnte durch das Röst-Reduktionsverfahren ersetzt worden ist. Das Verfahren wird in seiner Reinheit nirgends mehr angewendet, und es kann daher hier genügen, wenn auf das Verfahren selbst und die entsprechenden Ausfuhrungen in SCHNABEL, Metallhüttenkunde, KERL, Metallhuttenkunde u. s. w. hingewiesen wird.

4. *Das verflüchtigende Rösten des Bleiglanzes und das Verschmelzen des erhaltenen Flugstaubes.*

Vor kurzem ist ein neues Verfahren für die Verarbeitung bleiarmer Erze geschaffen worden, das auf einer Hütte in Deutschland, Mechernich in der Eifel, mit großem Erfolge in Anwendung gebracht ist. Das Verfahren beruht darauf, daß

das bleiarme Erz in einem Drehrohrofen nach dem sog. Walzverfahren behandelt wird, wobei Bleisulfid und Bleioxyd verdampft werden. Die Dämpfe werden in einer Kondensationsanlage, elektrischer Gasreinigungsanlage, niedergeschlagen. Der erhaltene Flugstaub, ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat, wird im Konverter oder im DWIGHT-Apparat unter Zuschlag von Kieselsäure verblasen, wobei das Bleisulfat durch die Kieselsäure unter Bildung von Bleisilicat und schwefliger Säure zerlegt und Bleioxyd in Bleisilicat übergeführt wird Das erhaltene agglomerierte und silizierte Material wird in bekannter Weise im Schachtofen reduzierend verschmolzen.

Das Wälzverfahren, das von JOHANNSEN in Klausthal für die Verarbeitung zinkarmer Galmeie vorgeschlagen und unter der Leitung des Genannten bei der Firma FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G. entwickelt worden ist, dient (*Metall u Erz* **24**, 249, 425 [1927]) zur Gewinnung von Oxyden und oxydischen Verbindungen verflüchtigungsfähiger Metalle aus Erzen, Schlacke, Rückständen u. s. w. Nähere Angaben s. unter Zink. Das mit Brennstoffen und gegebenenfalls mit Zuschlägen

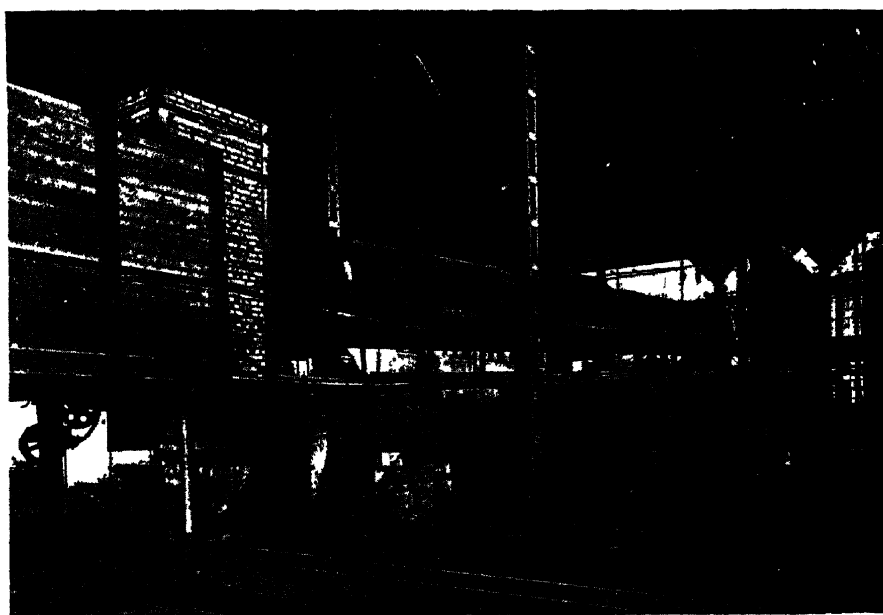



Abb. 172. Drehrohrofen fur das Walzverfahren von KRUPP GRUSONWERK A-G

gemischte zinkhaltige, zink-blei-haltige oder bleihaltige Material wird in trockener, feuchter oder schlammiger Form kontinuierlich am oberen Ende der etwas geneigten Trommel eines Drehrohrofens (Abb 172) eingetragen und wandert in etwa 2^h in gleichmäßigem Gange durch den Ofen Die zur Reaktion erforderliche Luft tritt am Austragskopf ein und durchzieht den Ofen im Gegenstrom zur Beschickung. Vom Aufgabekopf aus gehen die mit den flüchtigen Metallverbindungen beladenen Abgase durch eine Flugstaubkammer und eine Gasleitung zur Niederschlagsapparatur, d h. zu einer elektrischen Gasreinigung oder einem Sackhaus Hinter der elektrischen Gasreinigung bzw. vor dem Sackhaus steht ein Ventilator, der die Bewegung der Gase innerhalb des Systems bewirkt. Am Austragskopf ist eine Hilfsfeuerung vorhanden, deren Flamme mit der Reaktionsluft zusammen in den Ofen eintritt

Abb. 172 zeigt Anlage und den Drehrohrofen auf der Hutte zu Mechernich

Das Material, das der Bergbau von Mechernich liefert, ist das sog Knottenerz, eine verkittete Quarzmasse mit feinen Einsprenglingen von Bleiglanz und Bleicarbonat. Der Bleigehalt des Erzes betragt nur $1^3/_4$% Dieses Erz wird naß-mechanisch auf 10—13% *Pb* aufbereitet. Eine hüttenmännische Verarbeitung des Erzes mit Hilfe des Rost-Reduktionsverfahrens ist infolge des hohen Kieselsäuregehaltes wirtschaftlich

nicht möglich. Man unterwirft das Material dem Walzverfahren im Drehrohrofen und erhält einen Flugstaub mit 75—80% *Pb* in der elektrischen Gasreinigung und Rückstände im Drehrohrofen, deren Bleigehalt im Durchschnitt 0,5% beträgt.

Der verwendete Drehrohrofen ist 40 *m* lang und hat einen Durchmesser des Eisenmantels von 2 *m*. Die Auskleidung des Ofens besteht aus Schamottesteinen; die Stärke derselben beträgt 20 *cm*. Der Stromverbrauch für den Antrieb des Ofens beträgt bei 500 *V* 30 *Amp*. Der Ofen setzt in der Stunde 5—6 *t* Erz durch. Der Verbrauch an Koksgrus für die Reduktion beträgt 12% und der Verbrauch an Braunkohlenstaub für die Beheizung 10—15%. Zunächst bereitete die Frage der Weiterverarbeitung des feinen, aus $PbSO_4$ und PbO bestehenden Flugstaubes Schwierigkeiten. Nach dem Vorschlage des Verfassers wird der Flugstaub mit Kieselsäurezuschlag verblasen, der einerseits das Bleisulfat zersetzen und in Bleisilicat überführen sowie das gesamte Material in Form eines Bleisilicates verschlacken soll. Während das angestrebte Ziel im Konverter leicht zu erreichen war, war dies im DWIGHT-Apparat nicht der Fall; das Material schmolz meist vorzeitig zu einem Agglomerat zusammen, ohne daß eine gleichmäßige Silizierung des Materials eintrat. Die Entschwefelung war auch im DWIGHT-Apparat vollständig. Die Schwierigkeiten, die bei dem Verschmelzen des Agglomerates im Schachtofen infolge der aus dem angegebenen Grunde fehlenden Homogenität der Masse eintraten, sind überwunden worden.

Raffinieren des Bleies.

Bei der Verhüttung der Bleierze gelangen aus den fremden Beimengungen Verunreinigungen in das Blei, welche aus ihm möglichst entfernt werden müssen, um zunächst ein für die Entsilberungsarbeiten genügend reines Material, und schließlich ein den gestellten Anforderungen entsprechendes Handelsblei zu erhalten. Von den das Blei verunreinigenden Elementen lassen sich die meisten, nämlich Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Schwefel, durch ein oxydierendes Schmelzen aus dem Blei entfernen, nur Kupfer und Wismut werden durch dieses Mittel nicht beseitigt, da ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff geringer ist als die des Bleies. Dagegen hat Kupfer die Eigenschaft, mit dem Blei eine schwerer als das Blei selbst schmelzbare Legierung zu bilden, welche beim Einschmelzen des Bleies an die Oberfläche tritt (Schlicker, Abzug) oder beim Seigern (langsames Einschmelzen desselben auf einer geneigten Herdfläche) des kupferhaltigen Bleies als ungeschmolzene Masse (Seigerdorner) zurückbleibt. Neben dem Kupfer gehen Nickel und Kobalt zum großten Teil in diese Legierung, daneben auch ein kleiner Teil des Arsens. Ebenso wird das Kupfer durch das nach dem PARKES-Verfahren zugesetzte Zink entfernt und in den Zinkschaum übergeführt. Schließlich läßt sich das Kupfer durch Einrühren von Schwefel in das Bleibad in Kupfersulfür überführen, das, da es an die Oberfläche des Bades steigt, von dieser abgehoben werden kann. Wismut kann durch die erwähnten Verfahren nicht entfernt werden. Es konzentriert sich aber bei der Anreicherung von silberhaltigem Blei durch den sog. PATTINSON-Prozeß mit dem Silber in dem silberreichen Blei und geht bei dem Abtreiben desselben in die zuletzt erfolgende Glätte über. Wismut läßt sich auch durch die Elektrolyse nach BETTS in einer kieselfluorwasserstoffsauren Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei aus dem Blei entfernen. Die Raffination hat entweder den Zweck, ein für die nachfolgende Entsilberung genügendes reines Material darzustellen, Vorraffination (softening), oder aber es handelt sich darum, das von der Zinkentsilberung kommende Armblei, das noch etwa 0,6—0,9% Zink enthält, in reines Handelsblei zu verwandeln, Fertig-Raffination (refining).

Vorraffination.

Die Raffination von Blei als Vorarbeit für die Entsilberung wird in gußeisernen Kesseln oder in Flammofen ausgeführt. Die ersteren Apparate sind nur anwendbar,

wenn das Werkblei ganz unbedeutende Mengen von Antimon und Arsen und auch nur kleine Mengen Kupfer enthält. Die letzteren stehen vorzugsweise in Gebrauch, da sie sich für alle Sorten Blei, auch für solche eignen, die größere Mengen Kupfer, Arsen und Antimon enthalten. Zuweilen unterwirft man größere Mengen Kupfer enthaltende Werkbleie vor der Raffination einer Seigerung in besonderen Seigerflammöfen (Freiberg, Oker a. Harz). Es ist indessen billiger, die Abscheidung des Kupfers durch ein langsames Einschmelzen im Raffinierofen zu erreichen, so daß man nur kupferreiche Werkbleie seigert.

Das Raffinieren in Kesseln ist nur noch selten in Anwendung, u. zw. in kleinen Anlagen, wenn es sich um die Raffination reinerer Werkbleie handelt.

Es werden dann die Vorraffination, Entsilberung und Fertigraffination nacheinander in demselben Kessel vorgenommen. Die gußeisernen Kessel, welche in Abb. 173 und 174 dargestellt sind, fassen 15 *t*. Wie aus den Abbildungen ersichtlich

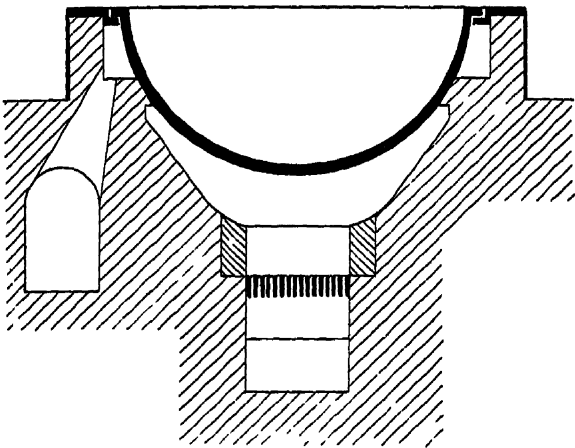
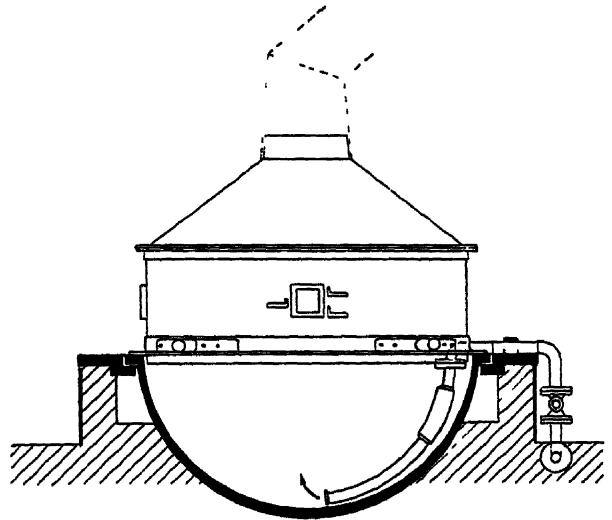



Abb. 173 Abb 174.

Raffinierkessel fur Blei

ist, erhitzen die auf dem Rost erzeugten Feuergase zuerst den Boden des Kessels, steigen dann durch eine Offnung im Mauerwerk in den die obere Wand des Kessels umgebenden Kanal und ziehen, nachdem sie den Kessel umspült haben, durch einen absteigenden Kanal in den Essenkanal. Die in der Abb 174 vorgesehene Haube und die Dampfzuführung sind nur fur die Fertigraffination erforderlich. Die Operation hat folgenden Verlauf. Die 15—16 *t* umfassende Charge wird langsam und bei niedriger Temperatur in etwa 8^h eingeschmolzen In dieser Zeit hat der größte Teil des Kupfers, mit allem Schwefel und der Halfte des Arsens, Eisens und Nickels in Gestalt von Kratzen sich auf der Oberfläche des Metallbades abgeschieden, und die oxydische Masse wird abgezogen Es folgt nun die Entfernung des Silbers aus dem Blei mit Hilfe von Zink, wobei durch dieses Metall auch der Rest des Kupfers entfernt wird. Die Entsilberungsmethoden werden unter dem Kapitel Silber besprochen werden.

Das abgekühlte entsilberte Blei enthält jetzt etwa 0,7% Zink sowie auch fast den gesamten Antimongehalt. Die Entfernung dieser Korper erfolgt im unmittelbaren Anschluß an die Entsilberung, u. zw entfernt man zuerst das Zink mit Hilfe von Wasserdampf bei Luftabschluß und dann das Antimon mit Hilfe von Wasserdampf bei Luftzutritt. Zu diesem Zweck wird das Blei durch 4stündiges starkes Feuern auf dunkle Rotglut gebracht und dann die obenerwahnte Haube auf den Schmelzkessel gesetzt, um Luftabschluß zu erzielen. Hierauf leitet man durch das in Abb 174 dargestellte gußeiserne Rohr Wasserdampf von $2-2^1/_2$ *Atm.* Spannung oder Wasser

auf den Boden des Kessels Da durch undichte Stellen der Verschlußvorrichtung sowie auch mit dem Wasserdampf Luft eintritt, wird neben dem Zink auch etwas Blei und Antimon oxydiert Die Entzinkung des Bleis dauert in der Regel 2^h. Nach Beendigung dieser Operation entfernt man die Haube, zieht die Oxyde ab, setzt darauf die Haube wieder auf den Kessel, offnet die Türen derselben und leitet abermals Wasserdampf bzw. Wasser ein. Bei dem jetzt erfolgenden Luftzutritt oxydiert sich das Antimon und tritt als ein Gemenge von antimonsaurem Blei und antimonsaurem Antimonoxyd in Gestalt einer schwarzen halbflüssigen Masse an die Oberfläche des Metallbades. Diese letzte Operation dauert 2^h, ihr Ende ist durch die Bildung von Bleiglatte erkennbar Der größte Nachteil der Kesselraffination ist der Verschleiß an Kesseln, welche besonders an der Stelle, wo das Bleiantimoniat mit dem Eisen in Berührung kommt, stark angefressen werden.

Raffination in Flammöfen. Wie erwähnt, läßt man auf einigen Werken bei kupferreichem Werkblei der eigentlichen Raffination ein Seigern des Bleis in besonderen Ofen vorangehen. Die Ausführung der Arbeit geschieht in der Weise, daß man den geneigten Herd des Seigerofens mit Blei möglichst voll besetzt und es langsam einschmilzt, wobei es den Sumpf allmählich anfüllt. Die Dörner (Rückstände), welche nach der Behandlung einer oder auch von zwei Chargen zurückbleiben, werden herausgezogen, das Blei dagegen abgestochen. In Freiberg werden auf diese Weise in 12^h 12000 *kg* Blei bei einem Verbrauch von 4 *hl* geringwertiger Kohlen verarbeitet; es entstehen dabei aus Werkblei mit 0,9% Kupfer 2—5% vom Gewicht des Bleis an Seigerdörnern mit 17,97% Kupfer und 62,4% Blei.

In neuerer Zeit entkupfert man das Blei mit Hilfe von Schwefel. Dieser wird in einer der Kupfermenge entsprechenden, zur Bildung von Kupfersulfür ausreichenden Menge mit Hilfe eines gut arbeitenden Ruhrwerkes, wie es zum Einrühren des Zinkes in das silberhaltige Blei nach dem PARKES-Verfahren, der Zinkentsilberung (s. unter Silber), verwendet wird, eingerührt Wesentlich ist es bei diesem Einrühren des Schwefels, daß er möglichst rasch und bis nahezu auf den Boden des Kessels in das Blei eingerührt wird. In Lautenthal entfernt man auf diese Weise nur die Hauptmenge des Kupfers, indem man von 0,2% *Cu* auf 0,02% *Cu* mit Schwefel entkupfert, während der Rest des Kupfers durch Zink bei der Zinkentsilberung beseitigt wird, wobei das Kupfer in den ersten Zinkschaum übergeführt wird.

Ist der Kupfergehalt des Werkbleies sehr gering, so nimmt man auf ihn bei der Vorraffination keine Rücksicht und entfernt das Kupfer, soweit es nicht beim Einschmelzen des Werkbleies im Flammofen in die Abzüge geht, mit Hilfe von Zink bei der Zinkentsilberung (s unter Silber).

Bei Werkbleien, die wenig Kupfer enthalten, erfolgt Seigern und Oxydation in demselben Ofen und in einer fortlaufenden Operation. Die Seigerung erzielt man durch langsames Einschmelzen bei niedriger Temperatur und die Oxydation durch Erhitzen des Bleibades auf Rotglut unter Luftzutritt, wobei die leichter als Blei oxydierbaren Metalle (Zinn, Arsen, Antimon) in Oxyde verwandelt werden, welche, mit dem Bleioxyd verbunden, als Pulver oder als Schlacke abgezogen werden.

Die zur Raffination gebräuchlichen Ofen sind Flammofen, deren Fassungsraum man nach und nach vergrößert hat Die ublichen Großen sind 30—40 *t*, doch kommen auf modernen Werken häufig Ofen von 50—60 *t* und ausnahmsweise auch solche bis zu 300 *t* vor. Der Herd der Öfen ist elliptisch oder rechteckig. Das Verhaltnis der Lange zur Breite ist $1^1/_2$ 1 bis 2·1. Er besteht aus feuerfesten Ziegeln, die, um das Durchsickern von Blei zu verhüten, von einer eisernen Pfanne eingeschlossen sind. Die Tiefe des Herdes wechselt gewohnlich zwischen 279 und 400 *mm* und erreicht nur ausnahmsweise 560 *mm*. Die Pfanne wird aus Schmiedeeisen hergestellt, da Gußeisen infolge des Temperaturwechsels leicht Risse erhalt Da das Mauerwerk durch das auf der Oberflache des Bades sich bildende

Bleiantimoniat und Bleioxyd leicht zerfressen wird, versieht man die Ofen mit seitlicher Wasserkühlung. Die übliche Konstruktion eines modernen Raffinierofens ist in Abb. 175—177 dargestellt.

In diesen Abbildungen ist *a* die Feuerung, *c* die Pfanne, *b* der den Herd umgebende Kuhlmantel, *d* die hohle durch Luft gekuhlte Feuerbrucke. Der Abstich des Bleis erfolgt an dem Fuchsende des Ofens bei *e* Die Ofengase ziehen durch das Gewolbe bei *f* ab. Der Einsatz der Blocke erfolgt durch 2 Turen *h* auf der einen langen Seite des Ofens. Die Kratzen und Abzüge werden auf der entgegengesetzten Seite durch die Turen *i* entfernt. Die Chargiertüren liegen mit der oberen Kante des Kuhlmantels in einer Ebene, wahrend die anderen Turen 76 *mm* in den Wassermantel eingelassen sind Die Ofenpfanne ruht auf quergelegten 76-*mm*-Eisentragern, welche ihrerseits wieder von gemauerten Langswänden getragen werden Der Boden des Herdes besteht aus 2 Lagen, die untere (*o*) aus weniger guten, die obere (*p*) aus den besten feuerfesten Steinen, die so dicht wie moglich in Tonmörtel gelegt werden. In der Hohe des Bleispiegels, wo Blei mit Luft und dem Ofenmauerwerk in Beruhrung kommen, verwendet man vielfach an Stelle der Schamottesteine Magnesitsteine, da diese langer als jene der Einwirkung des Bleioxydes widerstehen In neuerer Zeit hat

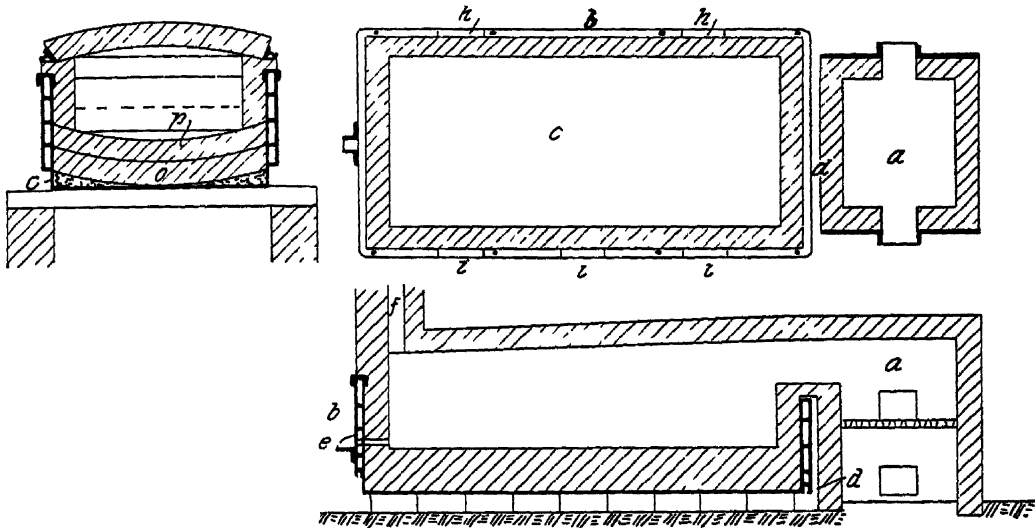



Abb. 175—177 Raffinierofen für Blei

man angefangen, Bauxitziegel fur Gewölbe und Seitenwände der Raffinierofen zu verwenden, wodurch nicht nur eine 5—6fache Lebensdauer des Ofenfutters gegenuber gewohnlichen Ziegeln erreicht, sondern auch die Menge der wieder zu verarbeitenden Schlacke vermindert wird Als Brennmaterial fur den Betrieb des Raffinierofens dient gewohnlich Kohle Bei guter Kohle ist der naturliche Luftzug in der Regel ausreichend, das Blei in der ublichen Zeit zu raffinieren. Bei Verwendung von Kohlenklein ist eine Zufuhrung von Wind unter den Rost erforderlich; zuweilen wird auch Wind durch eine Reihe kleiner Rohre durch das Gewolbe uber der Feuerbrücke eingefuhrt In Lautenthal verwendet man eine Halbgasfeuerung, bei der es moglich ist, sowohl die Windmenge, die unter den Rost geblasen wird, als auch die Sekundarluft, die vorgewarmt an der Feuerbrucke eingeführt wird, je nachdem, ob man reduzierende, neutrale oder oxydierende Wirkung bei der Ofenarbeit benötigt, einzustellen. Automatisch arbeitende Gasprufer zeigen dem Ofenarbeiter die Zusammensetzung der Gase an Manche Raffinierofen sind auch mit Olfeuerung versehen

Arbeitsweise. Das in den Ofen eingesetzte Blei wird langsam eingeschmolzen und ist nach etwa $1^1/_2 - 5^h$ zum Abziehen der Krätze fertig. Letztere besitzt eine teigige Beschaffenheit, eine fast schwarze Farbe und enthalt bei kupferreichen Bleien 60—70%, bei kupferarmen bis zu 80% Blei, ihr Gewicht beträgt 3—6% der Charge, sie wird in Schlackentöpfe abgezogen und nach dem Seigerofen gefahren Nach dem Abziehen der Kratze (Schlicker) erhitzt man auf Rotglut, und, wenn ein Geblase vorhanden ist, laßt man es an.

Es oxydieren sich der Reihe nach Zinn, Arsen und Antimon und bilden, auf dem Bleibade schwimmend, oxydische Massen, die in ihrem Aussehen schon das überwiegende Vorhandensein der einzelnen Bestandteile Zinn, Arsen und Antimon erkennen lassen. Diese oxydischen Massen, Abstriche genannt, werden der Reihe nach, wie sie entstehen, mit Hilfe eines Abstrichholzes, das an einer Eisenstange befestigt ist, uber die Brust des Ofens nach außen, jeder Abstrich für sich, abgezogen. Diese Abstriche bestehen im wesentlichen aus zinnsaurem, arsensaurem, antimonsaurem Bleioxyd, antimonsaurem Antimonoxyd und freiem, mechanisch bei-

gemengtem Bleioxyd. Wenn alle drei Verunreinigungen in dem Werkblei enthalten sind, erhält man zunächst einen citronengelben, pulverigen Zinnabstrich und dann einen citronengelben gefritteten Zinnabstrich. Dann folgen der Reihe nach ein orangegelber geschmolzener Arsenabstrich, ein grünschwarzer geschmolzener Antimonabstrich und schließlich ein gelblichgrau gefärbter Abstrich, der schließlich in reine Bleiglätte übergeht. Diese verschiedenen Abstriche enthalten jedoch nie bloß eine der Verunreinigungen, so daß auf diesem Wege nicht eine Trennung von Zinn, Arsen und Antimon möglich ist. In den meisten aus Bleierzen erschmolzenen Werkbleien pflegt nur Antimon vorhanden zu sein, so daß man dann nur Antimonabstrich erhält.

Analysen von Abstrichen.

	Zinnabstrich %	Arsenabstrich %	Antimonabstrich %	Letzter Abstrich %
PbO	70,4	72,6	59,2	70,2
SnO	12,5	1,1	2,2	4,5
Sb_2O_3	12,5	3,4	11,9	19,7
As_2O_3	4,7	23,3	12,2	3,8
CuO .	0,6	–	–	0,04

Zuweilen hat man versucht, den Prozeß durch Einleiten von Wasserdampf zu beschleunigen, doch hat dies den Nachteil, daß die Menge der Abstriche vermehrt und vor allem die Korrosion der Ofenwände befördert wird. Wirksamer ist das Einführen von Glätte. Die Menge der Abstriche richtet sich nach dem Grade der Verunreinigung des Werkbleies und beträgt etwa 5–8% vom Gewicht des eingesetzten Bleies. Die Dauer der Raffination beträgt bei mittleren Ofen und reinerem Blei etwa 14^h, kann aber bei großen Ofen und unreinem Blei auf $48-72^h$ steigen. Nachdem die letzten Abstriche entfernt sind, werden die Türen geöffnet, um das Blei abzukühlen, bevor es in die Entsilberungskessel abgestochen wird. Der Kohlenverbrauch beim Raffinieren beträgt $2^1/_2-7^1/_2$% vom Gewicht des eingesetzten Werkbleies; der Verbrauch an Öl bei Ölraffinieröfen wird von HOFMAN auf 2,7% angegeben.

GEORGE (*Metall u. Erz* **22**, 29, 25) ist es durch Versuche in seinem Betriebe in Lautenthal gelungen, nachzuweisen, daß es möglich ist, die Entfernung des Antimons aus dem Werkblei in dem Raffinierofen statt mit Luftsauerstoff zum größten Teil mit dem Sauerstoff von eingetränkten Bleioxyden zu bewerkstelligen. Die Umsetzung der Bleioxyde mit dem Antimonmetall des Ofeninhaltes ist dabei ziemlich vollständig. Trotzdem ist es notwendig, um die Bleioberfläche moglichst vollständig zu bedecken, mit einem Uberschuß von 30–40% Bleioxyd auf 100 *kg* Antimon über die theoretisch erforderliche Menge Bleioxyd zu arbeiten Es fällt hierbei 20% mehr Abstrich als bei Luftraffination, der um das gleiche Maß antimonärmer wird. Es ist praktisch nicht erreichbar, ohne unwirtschaftliche Verlangerung des Prozesses, den Antimongehalt im Abstrich nennenswert zu erhöhen bzw die Menge des Abstriches zu vermindern Ebenso undurchfuhrbar ist es, den Verlauf des Raffinationsprozesses durch das Eintränken von Oxyden zu beschleunigen Er dauert sogar etwas länger als bei der Verwendung von Luftsauerstoff Schließlich gelingt es nicht, das Silber aus den Abstrichen beim Eintranken in das Blei überzuführen. Die Abstriche sind nach wie vor silberhaltig und müssen besonders entsilbert werden

Das Verfahren bietet jedoch einen großen wirtschaftlichen Vorteil. Es ermöglicht, etwa 2,5 *t* oxydische Zwischenerzeugnisse taglich im Betriebe zu Lautenthal – der taglich etwa 45 *t* Werkblei der Raffination und Entsilberung zufuhrt – auf billigste Art und Weise sofort im gleichen Betriebe wieder zunutze zu machen und dadurch die Verarbeitungskosten der Oxyde im Schachtofen zu sparen. Der Fall von etwas mehr Abstrich bei diesem Verfahren und der etwas hohere Brennstoffverbrauch beim Raffinierofen kommen, in Geld ausgedrückt, diesem Gewinne gegenuber nur wenig in Frage.

Auf die Raffination des Werkbleies erfolgt die Entsilberung, die unter dem Kapitel „Silber“ behandelt wird Die erhaltenen Abstriche enthalten außer dem Blei und den Verunreinigungen noch immer gewisse Mengen von Silber. Der Antimonabstrich wird in einem Flammofen geseigert und gleichzeitig entsilbert. Man erhitzt ihn unter Zuschlag von geringen Mengen Reduktionsmitteln, wobei metallisches Blei ausseigert, das die Hauptmenge des Silbers aufnimmt, während der ungeschmolzen bleibende Abstrich bleiärmer und antimonreicher wird. Dieser Abstrich wird im Schachtofen reduzierend auf Antimon enthaltendes Blei verschmolzen, das nach einem Umschmelzen und Polen als Hartblei oder Antimonblei mit 15—25% Antimon in den Handel geht.

Die ubrigen Abstriche außer dem Arsenabstrich können in analoger Weise auf Zinn-Antimon-Blei-Legierungen verarbeitet werden, die an Legierungsfirmen abgegeben werden können. Der Arsenabstrich wird reduzierend auf Blei verschmolzen, das wieder raffiniert wird. Durch abwechselndes oxydierendes Schmelzen im Flammofen und reduzierendes Schmelzen im Schachtofen wird das Arsen aus dem Blei verflüchtigt und ausgetrieben.

Die Kupfer enthaltenden Schlicker vom Raffinieren werden im Flammofen geseigert, um so viel als möglich Blei und Silber abzuscheiden. Alsdann werden sie im Schachtofen mit Schweflungsmitteln wie Bleiglanz, kupferarmem Stein auf einen Kupferstein verschmolzen, der den Kupferarbeiten zugeführt wird In Lautenthal seigert man die kupferhaltigen Abzüge unter Zusatz des Kupfersulfürs vom Entkupfern des Werkbleies mit Schwefel und erhält hierbei einen Blei-Kupfer-Stein, der an Kupferhütten verkauft wird.

In den Vereinigten Staaten (COLLINS, S 382) ist es üblich, die Kupferschlicker und Antimonabstriche zusammen mit einer kleinen Menge silberarmen Bleiglanzes im Flammofen zusammenzuschmelzen. Man erhält als Produkt silberhaltiges Werkblei, Kupferbleistein und Antimonschlicker, die direkt auf Antimonblei verarbeitet werden Der Ofen hat 2 Stichlöcher, aus dem oberen werden die Antimonschlicker abgestochen, während das untere für das Abstechen von Stein und Blei dient.

Fertigraffination.

Wie früher erwähnt, enthält das nach dem PARKES-Prozeß entsilberte Werkblei 0,6—0,9% Zink und muß zur Entfernung dieses Metalls sowie etwa noch vorhandener Reste von Arsen und Antimon einer Fertigraffination unterworfen werden. Die Konstruktion der hierzu verwendeten Öfen ist dieselbe wie die der Vorraffinierofen; nur macht man gewohnlich den Herd etwas flacher. Wenn der Ofen gefüllt ist, wird stark gefeuert, da die Entzinkung des Bleies eine höhere Temperatur erfordert als die Vorraffination. Das Zink wird dabei teilweise verflüchtigt und zieht mit den Gasen ab, teilweise wird es oxydiert und durch die gleichzeitig gebildete Bleiglätte verschlackt Nachdem die Charge etwa 4^h erhitzt ist, ist die Oberflache des Bades mit einem schweren, glätteähnlichen Abzug bedeckt. Hierauf offnet man die Türen, entfernt den Abzug und gibt eine zweite Hitze, worauf nochmals abgekühlt und die gebildete Kratze abgezogen wird Zuweilen ist auch noch eine dritte Hitze erforderlich. Bei nicht genügend vorraffinierten Bleien, welche neben 0,6% Zink noch etwa 0,3% Antimon enthalten, sollen noch etwa 4—5% Abstriche mit 90% Blei fallen Dampf wird zum Entzinken des entsilberten Bleies im Raffinierofen nur noch selten angewendet, da die Korrosion des Ofenfutters noch großer als bei der Vorraffination zu sein pflegt

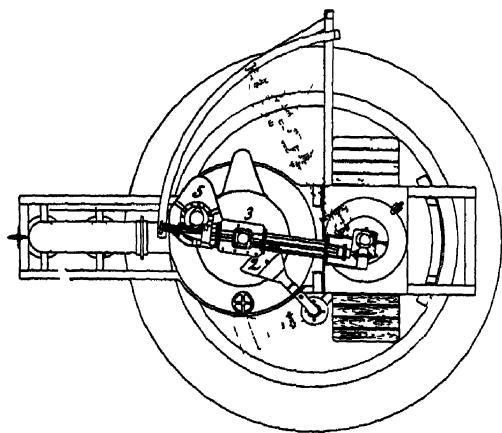
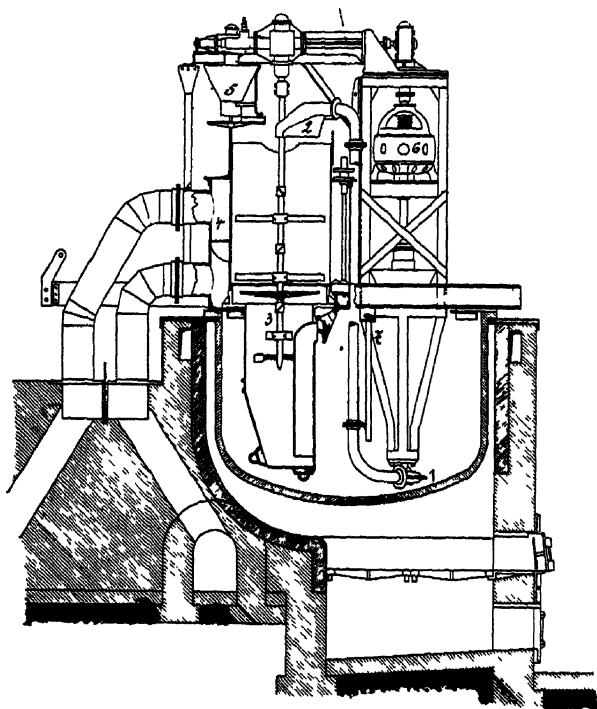
Das fertig raffinierte Blei wird gewohnlich in einen geheizten Kessel, den sog. Sammelkessel, abgestochen, in diesem auf richtige Gießtemperatur abgekuhlt und alsdann in die Formen abgelassen

Die Fertigraffination in Kesseln wird in der oben angegebenen Weise ausgeführt und ist vielfach an Stelle der Fertigraffination in Flammöfen in Anwendung.

Das beschriebene Raffinationsverfahren im Flammofen, das heute noch allgemein in Anwendung steht, hat eine Reihe von Nachteilen. Da die Verwandtschaft der durch Oxydation zu entfernenden Fremdkörper zum Sauerstoff nicht wesentlich größer als die des Bleies zum Sauerstoff ist, so wird neben den Fremdkorpern auch sehr viel Blei oxydiert; man erhält also als Abstrich ein Gemisch von Bleioxyd mit den Oxyden der Fremdkorper. Beim Reduzieren dieser oxydischen Massen erhält man natürlich stets nur Legierungen der Fremdkörper mit Blei, nicht aber die Fremdkörper allein. Auch ist die Trennung der 3 Fremdkörper Zinn, Arsen, Antimon voneinander bei diesem Verfahren nicht vollständig, so daß die erzeugten Metallegierungen nicht solche von 2 Metallen, sondern stets von mehr Metallen sind. Schließlich gelangt auch Edelmetall aus dem Werkblei in die Oxyde und bei der Reduktion in die Legierungen, in denen es verlorengeht, da es aus diesen nicht wiedergewonnen werden kann. Weiter ist zu bemerken, daß bei der Raffination des entsilberten Bleies Oxydgemische von Bleioxyd und Zinkoxyd entstehen, dessen Zinkgehalt beim nachfolgenden Reduzieren der Oxyde vollständig verlorengeht.

Abb 178 und 179 HARRIS-Apparat

Man hat auf verschiedene Weise durch Behandlung der Oxyde im Schmelzflusse mit Chemikalien eine Trennung der verschiedenen Metalle zu erreichen versucht HARRIS (*Metall u Erz* **23**, 307 [1926]) ist dies gelungen, indem er das zu raffinierende Werkblei wie verschiedene Vorgänger vor ihm mit Ätznatron behandelt. Das Wesentliche an seinem Verfahren ist der von ihm konstruierte Apparat, der es ermoglicht, eine von ihm ausprobierte Mischung von Salzen mit dem Blei derartig in Berührung zu bringen, daß in den Endprodukten kein Bleioxyd mehr auftritt, also ein vollständiges Ausbringen an raffiniertem Blei und eine Gewinnung der Verunreinigungen frei von Blei erzielt wird Ferner hat HARRIS eine solche Zusammensetzung der Reagenzien gefunden, daß es ermoglicht wird, die Fremdmetalle getrennt zu erhalten und dabei die gesamten angewendeten Salze bis auf die chemisch zersetzten und die in den Endprodukten chemisch gebundenen restlos wiederzugewinnen.

Der HARRIS-Apparat (Abb 178 und 179) besteht aus einem zylindrischen Behalter (*3*), der mit seinem unteren konischen Teil in das Bleibad taucht Dieser untere Teil fullt sich beim Einsetzen durch das unten befindliche Ventil mit Blei Der obere Teil dient zur Aufnahme der Ätznatronschmelze Neben dem Reagenzzylinder befindet sich eine Zentrifugalpumpe (*1*), die das Blei aus dem Kessel durch ein Steigrohr und durch eine Verteilerschnauze (*2*) in die im Reagenzzylinder befindliche Schmelze pumpt Mittels des Ruhrers wird das Blei durch das seitlich befindliche Rohr wieder in das Bleibad gedruckt Das Blei macht also dauernd einen Kreislauf Das Oxydationsmittel wird durch den uber dem Zylinder befindlichen Telleraufgeber (*5*) zugegeben Der Antrieb der

Pumpe, des Rührers und des Aufgebers geschieht durch denselben Motor (6) Der Kraftverbrauch beträgt 10 *kW* pro Stunde Der Reagenzzylinder ist mit einem Heizmantel (4) umgeben, in den die Abhitze der Kesselheizung geleitet wird Der ganze Apparat kann mittels eines Kranes von einem Kessel zum anderen transportiert werden Als Reagenz verwendet HARRIS ein Ätznatron-Kochsalz-Gemisch und ein Oxydationsmittel Das Ätznatron dient zur Aufnahme der gebildeten Oxyde Das Oxydationsmittel, am besten Salpeter, dient zur Oxydation der Fremdkörper Das Kochsalz setzt HARRIS zu, um den *Schmelzp.* des erzeugten Gemisches von Ätznatron und Oxydsalzen der Metalle herabzusetzen. Es wird dadurch erreicht, daß die Raffination bei 400° ausgeführt werden kann.

Da Arsen, Zinn und Antimon eine verschiedene Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, so kann man bei dem Prozeß selbst bis zu einem gewissen Grade eine Anreicherung der Oxyde für sich in einzelnen Schmelzen erzielen, indem man z B eine Schmelze, die Zinn und Antimon enthält, mit Zinn enthaltendem Blei zusammenbringt, wodurch das Antimon in das Blei geht, während das Zinn des Bleies in die Schmelze geht. Die erhaltenen oxydischen Produkte werden einem Laugereiprozesse unterworfen.

Ist nur Antimon in der Schmelze enthalten, u zw als Natriumantimoniat, so laugt man mit Wasser; Ätznatron und Kochsalz gehen in Lösung, während Natriumantimoniat in der Lösung unlöslich ist und ungelöst zurückbleibt Der Niederschlag wird ausgewaschen und zu metallischem Antimon reduziert, während die Lauge eingedampft wird und das Salz für die Schmelze zurückliefert.

Ist neben dem Antimon Arsen vorhanden, so geht beim Laugen mit einer heißen kochsalzhaltigen Ätznatronlauge das Natriumarseniat in Lösung, während das Natriumantimoniat ungelöst bleibt Das Natriumarseniat wird mit Kalk in Calciumarseniat oder mit Bleinitrat in Bleiarseniat umgesetzt.

Ist neben den beiden Metallen noch Zinn in der Schmelze enthalten, so unterscheidet man 2 Fälle. Ist wenig Zinn vorhanden, so löst sich das Natriumstannat ebenso wie das Natriumarseniat, und man erhält beim Auskrystallisierenlassen des Natriumarseniates ein Gemisch von diesem und Natriumstannat. Ist viel Zinn vorhanden, so löst sich das Natriumstannat nicht vollständig. Man laugt die Schmelze und kühlt sie ab, so daß sich Zinn, Arsen, Antimon vollständig abscheiden Aus diesem Rückstande löst man mit heißem kochsalzhaltigen Wasser das Natriumarseniat und das Natriumstannat

In beiden Fällen behandelt man die Lösung von Natriumarseniat und Natriumstannat mit geschlämmter Kreide Das Zinn fällt als Calciumstannat aus, das zu metallischem Zinn reduziert wird Das Arsen wird aus der Lösung mit Kalk als Calciumarseniat gefällt.

Die Zink enthaltenden Schmelzen werden in Wasser gelöst, wobei sich das Zink als Hydroxyd ausscheidet.

Elektrolytische Bleiraffination.

Sie ist, nachdem frühere Versuche unbefriedigend verlaufen waren, zuerst durch den Amerikaner A. G. BETTS durchgeführt worden und steht jetzt auf zwei größeren Anlagen in Betrieb, von denen insbesondere diejenige der CONSOLIDATED MINING SMELTING CO zu Trail durch wiederholte Publikationen in weiteren Kreisen bekanntgeworden ist. In der Raffinerie in Trail (*Mining Journ.* **1913**, 12 Juli, K. EICHMEYER, Preußische Zeitschrift **75**, 70 [1927]) enthält das zu raffinierende Werkblei etwa 97% *Pb*, die restlichen 3% bestehen aus Gold, Silber, Antimon, Arsen, Kupfer, Zink und Spuren anderer Metalle. Das Werkblei wird in der Schmelzhütte zu Anoden von etwa 160 *kg* gegossen, die in Wagen nach der Raffinerie geschafft und zu je 24 mittels eines elektrischen Kranes von 5 *t* Tragkraft in die Fällkästen eingesetzt werden Die Kästen werden jetzt aus Zement hergestellt und erhalten einen Innenanstrich von Farbe und ein etwa 1 *cm* starkes Futter von Asphalt Früher wurden sie aus Fichtenholz hergestellt. Zwischen und außerhalb neben den Anoden befinden sich die aus reinem Bleiblech bestehenden 25 Kathoden, von denen jede an einer kleinen Kupferstange aufgehängt ist Die Kathodenbleche werden durch Gießen von Kathodenblei auf eine schräg geneigte Eisenplatte als dünnes Blech hergestellt Der Elektrodenabstand beträgt 5–6 *cm* Der Elektrolyt wird aus Flußspat, Quarz und Schwefelsäure hergestellt (*Chem.-Ztg. Repert.* **1911**, 52), die in einer gußeisernen Pfanne vermischt und erhitzt werden. Die Dämpfe werden in Türmen, durch die Wasser in feinen Strahlen herabrieselt, kondensiert, wobei die entstehende Lösung so lange verwendet wird, bis sie ungefähr 30% Kieselfluorwasserstoffsäure aufweist. Der verwendete Elektrolyt, Bleifluorsilicat mit freier Kieselfluorwasserstoffsäure, enthält 80–90 *g Pb* und 160–170 *g* H_2SiF_6 im Liter Die Stromdichte beträgt 16–17 *Amp* /sqft, der Spannungsabfall von Anode zu Kathode 0,3–0,4 *V*, die Stromausbeute, bezogen auf das Elektrolytblei, 87% Die Anlage besteht aus mehreren Einheiten zu je 125 Doppelbädern. Sieben Doppelbäder bilden eine Kaskade für den Elektrolyten. In jeder Bäderreihe werden 15–20 *l* Elektrolyt in der Minute aus einer Hartgummiröhre

zugegeben. Durch eine kupferne Plungerpumpe wird der Elektrolyt am unteren Ende der Kaskade dem Hochbehälter wieder zugeführt. Die Temperatur im Elektrolyten soll 30° betragen; sie steigt im Sommer bis auf 40°. Der elektrische Strom fließt durch die Elektroden und die Elektrolyten 5—7 Tage ununterbrochen hindurch, worauf die Kathoden ausgehoben werden. Sie wiegen alsdann 90—100 *kg* (das ursprungliche Gewicht beträgt 7—8 *kg*). Hierauf wird ein neuer Satz von 25 Kathoden mit denselben Anoden eingehängt und wieder weitere 5 Tage Strom hindurchgeleitet. Alsdann werden diese Kathoden gleichfalls entfernt und die auf 20—25% ihres ursprünglichen Gewichtes reduzierten Anoden herausgenommen und wieder verschmolzen. Das erzeugte Handelsblei soll 99,9938% *Pb* (neben etwa 0,00075% *Cu*, 0,0013% *Ag*, 0,00075% *Fe*, 0,005% *Zn*, 0,0001% *Sn*, 0,0028% *Bi*) enthalten Der Anodenschlamm enthält 35% *Ag*, 25% *Sb*, 20% *As*, 8% *Cu* und 10% *Pb*, neben geringen Mengen von Eisen, Wismut, Silicium, Tellur und Selen. Das daraus durch Raffination gewonnene DORÉ-Metall hat 960—975 Feingehalt. Die Anlage zu Trail erzeugt täglich etwa 300 *t* Weichblei.

Die Anlage von East Chicago (Preußische Zeitschrift **75**, 70 [1927]) verarbeitet wismuthaltiges Werkblei nach dem gleichen Verfahren.

Auf den BETTS-Prozeß sind s. Z. außerordentliche Hoffnungen gesetzt worden. Nach dem Urteil der damaligen amerikanischen Autoren (INGALLS, Lead Smelting and Refining. S. 273; TITUS ULKE, 1902, u. a.) wäre der elektrolytische Raffinierprozeß der jetzt fast allgemein angewendeten Zinkentsilberung und den Feuermethoden zum Raffinieren des Bleies an Wirksamkeit und Billigkeit überlegen, und man hätte daher erwarten sollen, daß er zu allgemeiner Anwendung gekommen wäre Diese Voraussetzungen haben sich indessen bis jetzt nur in geringem Umfange verwirklicht. Die BETTSsche Verarbeitung des Anodenschlammes durch nasse und elektrolytische Methoden (*A P.* 712 640, *D. R. P* 187 518) hat keine befriedigenden Ergebnisse geliefert, und sie erfolgt jetzt, wie oben angegeben, auf trockenem Wege. Der Vorteil des BETTS-Prozesses liegt hauptsächlich in der Erzeugung eines wismutfreien Bleies

Wie man aus den vorstehenden Ausführungen ersieht, läßt sich ein definitives Urteil über die Zukunft der elektrolytischen Bleiraffinierung nicht gewinnen; doch hat sie eine erhebliche praktische Bedeutung bisher noch nicht gewonnen, ausgenommen für besonders unreine, speziell wismuthaltige Sorten silberhaltigen Bleis, bei denen die Kosten gegenüber der Notwendigkeit, eine wismutfreie Handelsware zu erzeugen, keine Rolle spielen.

SIEMENS & HALSKE und FRANK C. MATHORS haben unabhangig voneinander ein Verfahren zur elektrolytischen Raffination von Blei erfunden (*D R. P* 223 668, bzw *A P* 713 278), bei welchem als Elektrolyt eine Lösung von Bleiperchlorat verwendet wird, welche gleichzeitig freie Überchlorsaure enthalt Wie bei dem BETTS-Prozeß werden zur Verhinderung der Krystallisation des Bleis organische Kolloide zugesetzt. Das Verfahren ist jedoch in neuerer Zeit von der Firma wieder aufgegeben worden, da es mit dem BETTS-Prozeß nicht konkurrieren kann.

Verschiedenes.

Die Metallverluste beim Bleierzschmelzen

Die Verluste beim Bleierzschmelzen werden teils durch bleireiche Schlacken, teils durch Flugstaubbildung veranlaßt. Gute Erzschlacken sollten nicht über 1,5% Blei und 0,0015% Silber enthalten Da der Blei- und Silbergehalt der Schlacken besonders durch den in der Schlacke vorhandenen Stein bedingt ist, wird man sich durch gute Rostung der Erze und sorgfaltige Abscheidung des Steins (in Vorherden, Überlaufstopfen u s. w) am besten gegen diese Verluste schutzen

Der amerikanischen Ansicht, daß ein hoher Steinfall auf das Ausbringen von Blei und Silber günstig wirke, wird man in Europa, wie früher ausgeführt, nicht beipflichten, zumal bei der Verarbeitung des Steins, der auch wieder gerostet, verblasen und geschmolzen werden muß, neue Verluste entstehen. Zum Teil sind die

Schlackenverluste auch durch die Zusammensetzung der Schlacken bedingt. Kieselsäure- und tonerdereiche, zähe Schlacken geben größere Verluste als normal zusammengesetzte. Ebenso werden die Verluste durch einen hohen Zinkgehalt der Schlacke vermehrt. BAHLSEN hat nach seinen Angaben in der 1. Auflage dieses Werkes mit Schlacken von 28—30% SiO_2, 36—37% *FeO* und 18—19% *CaO* bei 4—6% *Zn* die reinsten Schlacken mit bis zu 0,2% Blei (Trockenprobe, nasse Probe 0,5%) erzielt. Hierzu ist zu bemerken, daß sich diese Zahlen nicht auf einen Dauerbetrieb und nicht auf den Durchschnittsgehalt während desselben beziehen können. Natürlich kann es unter Umständen besser sein, eine reichere Schlacke unter Erzeugung geringerer Schlackenmengen und einem entsprechend geringeren Aufwand von Koks und Zuschlägen zu erschmelzen. Es kommt hierbei ganz auf die örtlichen Verhältnisse an; denn es ist, wie COLLINS ganz richtig bemerkt, die Aufgabe des Hüttenmannes, nicht die reinste Schlacke, sondern pro Tonne Erz den größtmöglichen Gewinn zu erzielen. Die weitere Angabe COLLINS, daß man beim normalen Bleierzschmelzen mit einem durchschnittlichen Bleiverlust in der Schlacke von 1—1,2% rechnen könne, ist als richtig zu bezeichnen.

Der Silberverlust in der Schlacke ist fast ganz auf mechanisch mitgerissenen Bleistein zurückzuführen; die oben gemachten Bemerkungen über Nutzen oder Schaden eines erhöhten Bleisteinfalles treffen daher bezüglich des Silberverlustes in erhöhtem Maße zu. Der Goldverlust ist beim Bleischmelzen überhaupt gering; gewöhnlich kann man mit einem Überschuß an Gold gegenüber der Trockenprobe rechnen.

Wichtiger als die Verluste in der Schlacke sind die Bleiverluste im Flugstaub; sie hängen in erster Linie von dem Grade der Kondensation ab, welche der Flugstaub nach dem Verlassen des Ofens erleidet.

Nach HOFMAN kann ein Bleiverlust von 6—7% als sehr günstig bezeichnet und selbst ein Schmelzprozeß mit 10% Bleiverlust noch befriedigend genannt werden. Der gesamte Silberverlust beträgt nach demselben Autor 1—2%, in beiden Fällen unter Zugrundelegung der durch die Trockenprobe erhaltenen Ergebnisse. Nach europäischen Begriffen sind die genannten Angaben, soweit das Blei in Betracht kommt, zu hoch Nach Ansicht des Verfassers ist bei Vorhandensein eines guten Flugstaubkammersystems, aber ohne Filter- oder sonstige besondere Kondensationseinrichtungen, ein Bleihüttenbetrieb mit 5% Bleiverlust bei nicht zu armen Erzen erreichbar Bei Verwendung von Filtern und nassen Kondensationseinrichtungen will man auf einzelnen Werken den Bleiverlust auf 2% herabgedrückt haben

Kondensation des Flugstaubes

Der Flugstaub besteht aus feinen mechanisch mitgerissenen Teilchen der ursprünglichen Beschickung sowie aus verflüchtigten Metallen und Metallverbindungen Letztere werden insbesondere Bleirauch genannt und stellen eine Mischung von Sulfiden, Sulfaten und Oxyden des Bleis mit etwas Zinkoxyd, arseniger Säure und anderen Substanzen dar Die Zusammensetzung von Flugstaub von verschiedenen Hüttenwerken ist aus der Tabelle (s. S 462) ersichtlich.

Der mechanisch mitgerissene Staub wird leicht durch Verlangsamung des Gasstromes, d. h. die Anordnung von Flugstaubkammern von großem Querschnitt unmittelbar hinter den Ofen, ausgeschieden Derartige Kammern werden auf neueren Werken meist hochgelegt und mit trichterförmigen Boden versehen In dem Boden befinden sich Türen, durch welche der Flugstaub in darunter gefahrene Wagen ausgezogen werden kann. Den eigentlichen Bleirauch, der sich in diesen Kammern nicht absetzt, sucht man in einem langen Kanalsystem, mit im Zickzack hin und her laufenden Kanälen abzuscheiden, wozu insbesondere die häufigen Ablenkungen des Gasstromes, die großen zu bestreichenden Flächen und die nach dem Schornstein zu beständig fortschreitende Abkühlung sehr wirksam beitragen

	Freiberg	Ems	Laurium	Pueblo (Colorado)	Globe Denver (Colorado)	Monterey (Mexiko)	Wyandotte (Michigan)
Pb	–	67,04	39,45	–	25,60	16,2	–
PbO	27,90	–	–	37,65	–	–	19,91
Zn	–	–	3,70	–	4,74	–	–
ZnO	49,50	4,22	–	5,32	–	3,0	0,09
CuO	–	–	–	Spur	0,95	–	–
Sb_2O_3	2,13	0,31	–	–	–	–	–
As_2O_3		0,16	36,80	–	–	–	–
Mn	–	–	–	–	0,93	–	–
Fe	–	–	–	–	13,40	22,10	–
Fe_2O_3	–	1,0	–	24,98	–	–	14,43
Al_2O_3	–	–	–	1,31	–	–	
CaO	7,0	0,61	–	5,26	5,30	6,0	8,74
MgO	–	–	–	–	–	–	3,66
BaO	–	–	–	–	4,60	–	–
SiO_2	–	5,42	0,16	8,63	26,20	19,0	16,11
S	–	–	5,73	2,53	4,20	2,4	–
SO_3	13,00	14,07	1,75	1,61	–	–	9,30
SO_2	–	–	–	–	11,2		
CO_2	–	–	–	–		–	1,28
H_2O	–	–	–	–			
C	–	5,80	–	–	–	–	19,23
Ag	–	0,003	–	–	–	0,098	0,286

Auf einzelnen Werken sind derartige Kanalsysteme bis zu 4–6 *km* Länge bei 3–4 m^2 Querschnitt ausgebaut und haben sich als ziemlich wirksam erwiesen. Sie erfordern indessen große Anlage- und Reparaturkosten. Letztere sind besonders bei den zur Aufnahme der Konvertergase dienenden Kanälen wegen der starken Korrosion durch die feuchten sauren Gase sehr bedeutend.

In einzelnen Hütten sucht man die für die Kondensation nötige Abkühlung dadurch zu beschleunigen, daß man die Flugstaubkammern aus einem die Wärme besser als gewöhnliche Ziegel leitenden Material, nämlich aus Eisenblech oder Eisenbeton, herstellt. Auf den Werken der OMAHA AND GRANT SMELTING AND REFINING CO hat LIVINGSTONE zu demselben Zweck Flugstaubkammern mit Hohlziegelwänden erbaut, durch welche ein separater Luftstrom mittels eines besonderen Schornsteins hindurchgesaugt wurde Das Verfahren hat sich wegen Undichtheit der Wände nicht bewährt

Als Material für die Flugstaubkanale dienen zunachst den Öfen gewohnlich feuerfeste Steine und Schmiedeeisen, in weiterer Entfernung gewohnliche Ziegel. In neuerer Zeit hat man mehrfach, wie oben erwähnt, armierten Beton verwendet. Dieses Material hat den Vorteil einer leichten Konstruktion und besserer Kühlung, neigt aber zur Bildung von Rissen und wird insbesondere durch feuchte saure Gase leicht korrodiert.

An besonderen Vorrichtungen zur Abscheidung des Flugstaubes sind zu erwahnen:

1. Verfahren zur Vergroßerung der von den Gasen berührten Flächen. Hierher gehören zunächst die von FREUDENBERG in Ems zuerst angewendeten Platten FREUDENBERG hing dunne Eisenbleche parallel der Zugrichtung in den Gasstrom ein und verhinderte das Wiederaufwirbeln des auf dem Boden niedergeschlagenen Flugstaubes durch in gewisser Entfernung (5–6 *m*) auf der Kanalsohle angebrachte Querscheider in Gestalt von niedrigen Mauern oder Eisenplatten. Anstatt der Platten hängt man auch Drähte in die Kanäle ein. Diese von ROSING angegebene Vorrichtung steht in großtem Maßstabe auf den Werken der ANACONDA COPPER CO. zu Great Falls, Montana, in Anwendung. Hier wählte man die Abmessung der Hauptkammer derart, daß die Geschwindigkeit der Gase 137 *m* pro Minute nicht übersteigt Das Maximum der Gasentwicklung wurde auf 44584 m^3 pro Minute berechnet. Die

Drahtkammer ist 54 *m* breit und 6,4 *m* hoch, die Höhe des Schornsteins, welcher gegenwärtig der höchste Schornstein der Welt ist, beträgt 154 *m*. Der Abstand der Drähte ist 5,7 *cm* von Mitte zu Mitte. Insgesamt sind 1 200 000 Drähte von je 454 *g* Gewicht aufgehängt. Die Drähte hängen in zwei Gruppen, zwischen ihnen ist ein freier Raum von etwa 14 *m* Die ganze mit Drahten ausgefüllte Länge beträgt 97 *m*. Im oberen Teil der ersten Drahtabteilung sind 22 Rohre für Luftzuführung vorgesehen, falls es erwünscht erscheint, die Temperatur der Gase behufs Kondensation zu erniedrigen. Zur Reinigung der Drähte ist eine Schüttelvorrichtung vorhanden. Diese besteht aus mit Drahtgeweben bezogenen Stahlrahmen, durch deren Maschen die herabhängenden Drähte hindurchgehen. Die Drähte werden für eine Periode von ungefähr 30′ alle 60—90 Tage geschüttelt. Der Flugstaub fällt in unter den Drähten befindliche Trichter, von wo aus er in Wagen verladen werden kann. Diese allerdings für eine Kupferhütte ausgeführte Anlage soll ein Mehrausbringen gegenüber der früheren Anlage von $ 372,18 täglich erbringen (Bull. Am. Inst. Ming. Eng., August **1913**).

2. Filtermethoden. Auch wenn die Gase filtriert werden, scheidet man zunächst den mechanisch mitgerissenen Staub in gewöhnlichen Kanälen oder Staubkammern ab, wodurch zugleich eine Abkühlung der Gase erzielt wird, welche zur Erhaltung der Filtergewebe notwendig ist. Die Temperatur der Gase soll womöglich unter 120° betragen, die Hohe von 150° keinesfalls übersteigen. Eine normale Filteranlage, wie sie in den Vereinigten Staaten in Verbindung mit dem schottischen Herdverfahren oder der Schachtofenschmelzung vielfach verwendet wird, besteht im wesentlichen aus einer großen Kammer, in welcher eine großere Anzahl Säcke vertikal aufgehängt sind (Abb. 180). Diese Säcke haben 457—507 *mm* Durchmesser und 6—11 *m* Länge, die übliche Länge ist 9 *m*. Die Gase werden in eine Kammer von Ziegelmauerwerk eingeführt, die unter den Säcken angeordnet und mit Eisenblechen zugedeckt ist. Letztere enthalten Rohrstutzen, an welche die unteren Enden der Säcke festgebunden werden. Der Rauch wird durch Schütteln der Säcke aus diesen entfernt und fällt in die genannte Kammer, aus welcher er periodisch entfernt wird. Die Kosten des Betriebes einer Filteranlage sind ziemlich bedeutend, sie werden von Ingalls zu 10—25 Cents (42—105 Pf.) pro Tonne geschmolzenes Erz angegeben Nach Ansicht mancher amerikanischer Metallurgen bedeutet dies eine solche Belastung des allgemeinen Betriebes, daß die Rentabilität der Sackhauser bei Verarbeitung silberarmer und besonders bleiarmer Erze zweifelhaft ist (Ming. and Engineer. World, 5. Juli **1913**) Unter den Betriebskosten sind besonders diejenigen für die Erneuerung der Sacke bedeutend. Die Filterfläche richtet sich naturgemaß nach der Menge der zu behandelnden Gase, ihrem Staubgehalt und den Zeiträumen, in welchen die Säcke geschuttelt werden. Nach Ingalls kann man pro 1 *t* Erz etwa 1000 Quadratfuß (93 m^2) Filterfläche rechnen. Als Material für die Säcke verwendet man bei von schwefliger Säure annahernd freien Gasen ungebleichten Musselin, bei Gasen mit großerem SO_2-Gehalt ungewaschene Wolle, da das in

Abb 180. Sackhaus

dieser noch enthaltene tierische Fett einer Korrosion durch die sauren Gase entgegenwirkt. Die Gase von schottischen Herdöfen und Bleischmelzöfen können durch das letzte Material ohne allzu große Beschädigung filtriert werden. Dagegen versagt letzteres bei den SO_3-haltigen Gasen der Rostöfen und Konverter.

3. Nasse Kondensation. Die nasse Kondensation der Gase besteht darin, daß man sie einem Wasserregen aussetzt oder durch Wasser hindurchpreßt. In Friedrichshütte wurde zum Zweck der Berieselung der saure Hüttenrauch in mit gezahnten Bleidächern ausgesetzten Bleitürmen gewaschen (SCHNABEL, Allgemeine Hüttenkunde. S. 572). Auf Friedrichshütte waren die Bleitürme 7 *m* hoch und hatten einen Horizontalquerschnitt von 2×3 *m*. In jedem Turm lagen 90 Bleidächer von je 3 *m* Länge und 20 *cm* Höhe.

Zu Monteponi besteht nach FERRARIS (*Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **1905**, 456) der Hüttenrauchkondensator aus einem 3,40 *m* weiten und 6,60 *m* langen gewölbten Raum, der durch 1 Längs- und 5 Querscheidemauern in 12 Kammern abgeteilt ist. Die Gase ändern 7mal ihre Richtung und übersteigen in gekrümmter Bahn 6mal die Längsmauer, wobei sie 6mal von feinen Wasserstrahlen getroffen werden. Die entsprechenden 6 Wasserzerstäuber verbrauchen jeder 1,5 *l* Wasser pro Minute, wovon $^4/_5$ verdampft werden und $^1/_5$ zum unteren Wasserbecken abfließt. Dadurch werden 10—15% des gesamten Flugstaubes im Kondensator selbst niedergeschlagen und von Zeit zu Zeit durch die unteren, mittels Wassers verschlossenen Öffnungen als Brei entfernt. Das übrige verdampfte Wasser schlägt den Flugstaub in der Leitung zur Esse vollkommen nieder. Die Flugstaubleitung ist größtenteils unterirdisch durch verlassene Stollen und Abbaue geführt, wodurch manche Querschnitts- und Richtungsänderung erzielt und so die Wirkung des Kondensators kräftig unterstützt wird.

Das Hindurchpressen der Gase durch Wasser steht nach COLLINS auf den Werken der SHEFFIELD SMELTING CO. in Betrieb. Dort werden die Gase in einem geschlossenen Behälter mittels eines Netzwerkes von durchlöcherten Rohren 178 *mm* unter der Oberfläche verteilt. Über den Rohren sind mehrere Diaphragmen von Kupferdrahtnetz (von etwa 16 Maschen auf den Zoll) angebracht, welche die Zerteilung der Gasblasen bewirken und die Berührung des staubhaltigen Gases mit dem Wasser vermehren. Zum Durchpressen der Gase dienen ROOT-Gebläse. Die Kosten für die Kraft sind bedeutend, sollen aber durch das Mehrausbringen an Flugstaub mehr als gedeckt werden

4. In neuerer Zeit verdrängt ein neues Verfahren der Flugstaubgewinnung, die elektrische Gasreinigung, die angegebenen Verfahren immer mehr Nur die Filtration der Gase in Sackhäusern kann noch für bestimmte Fälle mit der elektrischen Gasreinigung in Konkurrenz treten.

Schon alt ist die Erkenntnis (DURRER, *Stahl u. Eisen* **39**, 1377), daß man mit Hilfe von Elektrizität Rauch zum Niederschlagen bringen kann. Die ersten praktischen Versuche sind aber erst von O. J LODGE und A O. WALKER im Jahre 1884 für Bleirauch ausgeführt worden Die Versuche wurden aber bald wieder aufgegeben, da die auf sie gesetzten Hoffnungen nicht in Erfüllung gingen. Auch die Versuche K MÖLLERS der Staubabscheidung mit Hilfe von rohrenförmigen, elektrisch geladenen Filtern auf der Kreuztaler Hütte wurden wegen Unwirtschaftlichkeit der Anlage bald wieder aufgegeben Die Mißerfolge bei den Versuchen waren begründet in der ungenügenden Leistungsfähigkeit der verwendeten Reibungs- und Influenzmaschinen, der Schwierigkeit einer genügenden Isolation der die hochgespannte Elektrizität fortführenden Leiter und in der Verwendung gleichartiger, stets als Kämme oder Spitzen ausgebildeter Elektroden. F. G. COTTRELL war es nun, der 1906 die bekannten Ideen in geeigneter Weise unter Zuhilfenahme der inzwischen gemachten technischen Fortschritte auf die Praxis übertrug Er stellte fest, daß sowohl Wechsel- wie Gleichstrom die Abscheidung von in Gasen suspendierten Teilchen

beschleunigen, daß aber die Wirkung der beiden Stromarten je nach den herrschenden Bedingungen verschieden ist. Der Wechselstrom wirkt in dem Sinne, daß er durch Ladung der Staubteilchen mit positiver und negativer Elektrizität ein Zusammenballen der einzelnen kleinen Teilchen zu größeren Einheiten bewirkt, die naturgemäß leichter niederfallen. COTTRELL fand aber, daß, wenn man eine mit dem einen Pol einer hochgespannten Gleichstromquelle verbundene Nadelspitze gegenüber einer ebenen, glatten, mit dem anderen Pol verbundenen Platte anbringt, der zwischen der Spitze und Platte befindliche Raum mit der Elektrizität geladen wird, die gleichnamig dem Pol ist, mit dem die Spitze in Verbindung steht, daß also die in diesem Raume befindlichen Staubteilchen mit der gleichen Elektrizität geladen und dadurch von der entgegengesetzt geladenen Platte angezogen werden. COTTRELL gelang es sodann, die Aufgabe der Erzeugung des erforderlichen hochgespannten Gleichstromes, die bis dahin nicht möglich war, zu lösen, indem er gewöhnlichen Wechselstrom auf 20000—30000 *V* transformierte und diesen hochgespannten Wechselstrom mit Hilfe eines rotierenden Gleichrichters in Gleichstrom umformte. Schließlich hat COTTRELL die in der Form einer Spitze verwendete Aufladungselektrode durch die von ihm erfundene Käfigelektrode, die aus einem Drahtgeflecht besteht, das ursprunglich mit Baumwolle bewickelt war, dann aber mit Asbest- und Glimmerfasern versehen wurde, ersetzt Wahrend bei der Verwendung der Spitzenelektrode die Glühentladung bei verhältnismäßig großer Entfernung nur gering war, trat bei der Verwendung der Kafigelektrode eine prachtvolle Glühentladung ein, indem jede einzelne Faser als leitende Spitze wirkt und die Elektrizität abströmen läßt.

Abb 181. Schematische Darstellung der Apparatur des COTTRELL-Verfahrens.

Abb 181 gibt eine schematische Darstellung der Schaltung und Wirkungsweise der Apparatur des COTTRELL-Verfahrens für den einfachsten Fall, daß ein Kontakt zwischen den Elektroden und einem Einphasenstromkreis einmal bei jeder Umdrehung eintritt

Die zu reinigenden Gase treten durch das Zuleitungsrohr *B* in die Kammer *A* und kommen dort in Beruhrung mit der kafigartig ausgebildeten Elektrode *C* Auf dem Kafig ist flaumartiges Material in Schnurform spiralformig aufgewickelt Der Kafig ist an dem den hochgespannten Strom zufuhrenden Leiter *E* aufgehangt, der zur Verminderung einer Staubablagerung und dadurch verursachten Isolationsverschlechterung von reinem Gas umstromt wird. Das zu reinigende Gas wird durch Entladungen der Elektrode *C* aufgeladen, die schwebenden Teilchen werden dadurch abgestoßen und von der zweiten durch die glatte Kammerwand *A* gebildeten Elektrode angezogen und abgeschieden Die gereinigten Gase treten bei *F* aus Die Maschine *L* ist entweder ein Wechselstromgenerator oder an ein Netz angeschlossener Synchronmotor. Je Umdrehung wird der Stromkreis zwischen den Bursten *M N* durch das leitende Glied zweimal, d h je Periode einmal geschlossen Im Transformator *O* wird der Strom auf die erforderliche hohe Spannung gebracht, *J* stellt den Hilfskondensator dar. Das Wesen des Verfahrens ist also darin zu erblicken, daß ein pulsierender, durch Gleichrichtung aus Wechselstrom gewonnener hochgespannter Gleichstrom mittels besonderer spruhender Elektroden durch das stromende Gas nach einer glatten Elektrode gefuhrt wird, an der die Ausscheidung der elektrischen Schwebekorper erfolgt.

Unabhängig von COTTRELL griff ERWIN MÖLLER in Deutschland 1907 das Problem der elektrischen Gasreinigung wieder auf. Er erkannte, daß nur durch weitgehende Verstärkung des elektrischen Feldes neben einer bedeutenden Erhöhung der mittleren Stromdichte das Verfahren für die Praxis geeignet gemacht werden könnte. Er löste diese Frage durch die Einführung von homogenen und symmetrischen stabilen elektrischen Strom- und Spannungsfeldern. Von den Verbesserungen, die E. MÖLLER schuf, seien namentlich folgende hervorgehoben: Zur gleichmäßigen Verteilung des hochgespannten elektrischen Stromes auf das zu behandelnde Gas verwendete er den Koronaeffekt, den er erzeugt, indem er durch Gewichte oder Federn gespannte, hinreichend dünne Drähte als Ausströmungselektrode verwendet. Ferner führte er den sog. Vielröhrentyp ein, bei welchem er die schwebekörperhaltigen Gase in eine geeignete Anzahl getrennter Teilströme aufteilte, die der elektrischen Behandlung unterworfen werden.

1911 wurden auf Grund eines Vertrages die beiden Verfahren COTTRELL und MÖLLER zu einem Verfahren COTTRELL-MÖLLER verschmolzen, dessen Verwertung für Deutschland die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT, A.-G., Frankfurt a M. — den Vertrieb besorgt die Tochtergesellschaft dieser Firma, die LURGI APPARATEBAU G m b. H., Frankfurt a. M. — in die Hand nahm. Diese Gesellschaft hat das Verfahren zu seiner modernen Höhe weiterentwickelt und für die verschiedensten Verhältnisse ausprobiert und ausgestaltet. Im Laufe der Zeit haben sich auch andere Firmen mit der elektrischen Gasreinigung befaßt; doch bieten diese Verfahren gegenüber dem COTTRELL-MÖLLER-Verfahren nichts Neues (siehe Elektrofilter).

Die Abb 182 stellt schematisch eine elektrische Gasreinigungsanlage in der Bauart der LURGI-APPARATEBAU-GESELLSCHAFT M B. H., Frankfurt a. M, dar, u. zw. als Röhrenapparat. Der Gasstrom wird von oben oder besser von unten her bei *a* in ein Röhrenbündel eingeführt und dadurch in entsprechend viele Teilströme aufgeteilt. In den Röhren *e*, die geerdet sind und als Niederschlagselektroden wirken, hängen axial verlaufende, gegen die Röhren elektrisch isolierte Drähte *d*. Diese werden mit dem von der Gleichrichteranlage gelieferten hochgespannten Gleich-

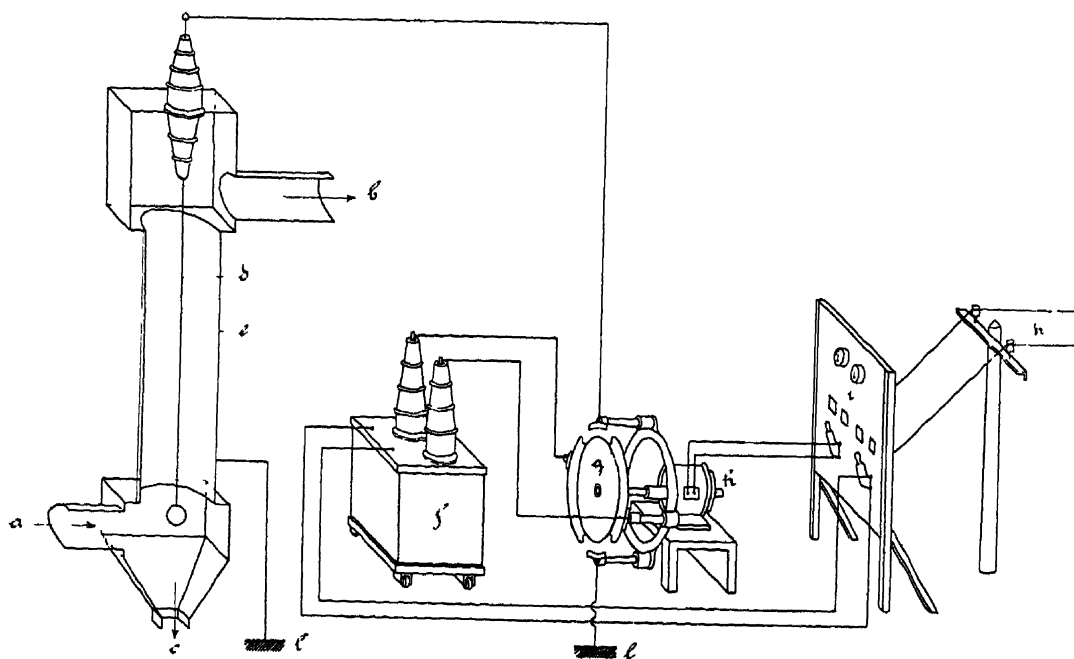



Abb 182 Schema einer elektrischen Entstaubung und Gasreinigung nach dem COTTRELL-MÖLLER-Verfahren der LURGI-APPARATEBAU G M B H, Frankfurt a M

a Rohgas, *b* Reingas, *c* Staub, *d* Sprühelektrode, *e* Niederschlagselektrode, *f* Hochspannungs-Transformator, *g* Hochspannungs-Gleichrichter, *h* Synchronmotor, *i* Schalteinrichtung, *k* Werkstrom, *l* Erde.

strom gespeist und bilden die Sprüh- und Ausströmeelektroden. Unter der Wirkung der zwischen den Rohrwänden und den Ausströmerdrähten herrschenden elektrischen Felder werden die Verunreinigungen des Gases an den Rohrwänden abgeschieden. Die Niederschläge fallen in den Sammeltrichter, in den alle Röhren münden und aus dem der Staub leicht durch Transportschnecken, Bodenklappen u. s. w. bei *c* abgeführt werden kann. Das Gas selbst strömt gereinigt unten oder oben bei *b* aus der Niederschlagsvorrichtung ab.

Außer diesem Röhrenapparate werden für die Praxis auch noch Plattenapparate gebaut. Diese sind elektrische Gasreiniger, deren Niederschlagselektroden als parallele Platten oder Siebe mit dazwischen angeordneten Ausströmerdrähten ausgebildet sind. Das zu reinigende Gas strömt quer zu den Ausströmerelektroden oder in deren Längsrichtung zwischen den Platten oder Sieben oder durch die Siebe hindurch. Man unterscheidet Plattenapparate in liegender Anordnung und solche in stehender Ausführung. Die elektrische Hochspannungs- und Schaltanlage entspricht bei dem Plattentyp dem oben angegebenen Schema für den Röhrentyp. Über konstruktive Einzelheiten s. Elektrofilter.

Die nachfolgende Zahlentafel gibt ein Bild über die in Bleihüttenbetrieben erreichten Reinheitsgrade bei der Verwendung der elektrischen Gasreinigung.

Hütte	Ofen	Staubgehalt im Rohgas g/m³	Flugstaubanalyse	Flugstaubmenge je Tag	Bleimenge je Tag	Bleimenge in Prozent der Beschickung
Rheinland	Schachtofen, SAVELSBERG-Konverter	8,0	80–90% *Pb*	2,5–3 *t*	2,0–2,5 *t*	8–10% *Pb*, bezogen auf Bleivorlaufen
Österreich	Amerikanische Herdöfen, DWIGHT-LLOYD-Apparate	1,5–6	70% *Pb*	1,3 *t*	etwa 1 *t*	8,2% *Pb*, bezogen auf Ofeneinsatz
Sachsen . .	Treibherde, Raffinierofen	0,7	57% *Pb*, 0,3% *Ag*, 0,002% *Au*	70 *kg*	40 *kg Pb*, 200 *g Ag*	–
Spanien	NEUMANN-Ofen	6—20	etwa 90% *Pb*	10–15 *t*	8–12 *t*	7% *Pb*, bezogen auf Bleivorlaufen
Sachsen .	Schachtofen	6,3	50% *Pb*, 0,04% *Ag*, 0,00226% *Au*	806 *kg*	400 *kg Pb*, 300 *g Ag*	–
Mitteldeutschland	Schachtofen, Konverter	1,6–4	53% *Pb*	1,5 *t*	600 *kg Pb*	2,4% *Pb*, bezogen auf Bleiproduktion
Jugoslawien .	Amerikanische Herdöfen, Schachtöfen, Konverter	5–6	60–70% *Pb*	3–4 *t*	2–3 *t*	8–10% *Pb*, bezogen auf Bleiproduktion

Die elektrische Gasreinigungsanlage der Bleihütte zu Ems, Abb 183, bestand bei ihrer Errichtung im Jahre 1921 aus einem Röhrenapparate mit 3 Einheiten mit doppeltem Gasdurchgange bei einer Gesamtbauhöhe von 14 *m* und bei einer Grundfläche von 16 × 7 *m*. Der Hochspannungsraum enthielt bei 6 × 4 *m* Grundfläche zwei 15-K.-V.-A.-Anlagen, von denen die eine als Reserve dient. Der Leistungsverbrauch beträgt 6–8 *kW*. Die Anlage verarbeitet die Abgase von Bleischachtöfen und Verblasekonvertoren, System SAVELSBERG. Die Gesamtmenge der zu verarbeitenden Gase beträgt bis zu 550 m^3/Min von 0°. Bei einer Leistungsfähigkeit der Anlage von 350 m^3/Min von 0° erreichte man einen durchschnittlichen Reinheitsgrad von 95%. Im Jahre 1923 wurde noch eine Einheit eingebaut, worauf der Reinheitsgrad auf 99% stieg. Der Staubgehalt der Gase schwankt von 4 g/m^3 bis 12 g/m^3 im Rohgas, und dementsprechend schwankt natürlich auch die niedergeschlagene Menge Staub; sie beträgt 2–3 *t* in 24 ^{h} mit 70% Blei, so daß die wiedergewonnene Bleimenge etwa 2,0–2,5 *t* in 24 ^{h} beträgt. Der ausgetragene Flugstaub wird in einem darunter stehenden Konverter mit einem Zuschlag von etwa 10% Kies und Kalk gesintert. Die Zündung erfolgt mittels glühenden Schlackeneisens, und der Prozeß geht ohne Brennstoff vor sich. Nach etwa 18 ^{h} ist der Staub in ein festes Agglomerat übergeführt, das dem Schachtofen behufs Gewinnung des Bleis und Silbers sofort wieder zugeführt werden kann. Früher wurde der Flugstaub jährlich 1mal während des Stillstandes der

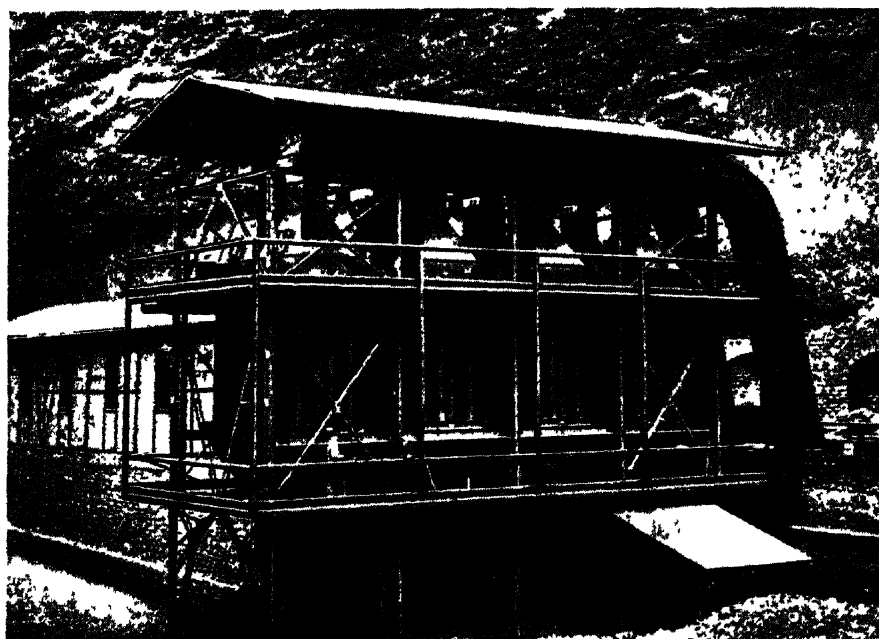



Abb. 183. Elektrische Gasreinigungsanlage auf einer Bleihütte der LURGI-APPARATEBAU G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Hütte von etwa 4 Wochen unter recht schwierigen, durch das bergige Gelände veranlaßten Verhältnissen aus einem 3 *km* langen Kanale, in dem sich der Flugstaub nur zum Teil niederschlug, gewonnen.

Als Beispiel, wie sich die Wirtschaftlichkeit beim Übergang von der Schwerkraft zur elektrischen Fällung verändert, sei noch auf die Erfahrungen der LURGI G. M. B. H. — *Metall u. Erz* 24, 361 [1927] — in einer spanischen Bleihütte mit einer täglichen Produktion von etwa 75 *t* Blei hingewiesen. Das Werk hatte vorher einen etwa 6 *km* langen Flugstaubkanal, in dem sich täglich 3—4 *t* Staub mit etwa 2 *t* Bleiinhalt und etwa 250 *g* Silber vorfanden. Heute fällt die elektrische Anlage, die auf einer Grundfläche von nur etwa 40 m^2 steht, 5—6 *t* Staub mit 4 *t* Blei, also um 100% mehr als früher, und mit etwa 700 *g* Silber, also um 180% mehr als früher. Man erkennt aus diesen Zahlen, daß man elektrisch nicht nur mehr Staub, sondern auch wertvolleren Staub erhält.

Die Verarbeitung des Flugstaubes erfolgt auf verschiedene Weise. Auf manchen Werken setzte man ihn früher bei der verschlackenden Röstung im Fortschauflungsofen unmittelbar vor dem Ausziehen der Charge zu. Diese Methode kommt nach Beseitigung der Fortschauflungsöfen nicht mehr in Frage, abgesehen davon, daß sie starke Bleiverluste zur Folge hat. Vielfach wird der Flugstaub brikettiert, wobei man etwa 2—10% gelöschten Kalk als Bindemittel zusetzt. Die einfachste und wirksamste Methode, welche zugleich die besonders beim Rostflugstaub notwendige Entschweflung bewirkt, ist, den Flugstaub beim Verblasen der Erze im Konverter oder dem DWIGHT-LLOYD-Apparat zuzusetzen.

Die Verarbeitung inniger Gemenge von Sulfiden des Bleis, Zinks und Silbers

Die Schwierigkeiten, die der Bleiverhüttung durch einen hohen Zinkgehalt der Erze erwachsen, sind bereits früher erwähnt worden. Dieser Nachteil findet auch in dem Umstande seinen besonderen Ausdruck, daß die meisten Hütten in ihren Erzverträgen eine Maximalgrenze für den Zinkgehalt festsetzen, bei deren Überschreitung besondere Abzüge, die sog. Zinkstrafen, vorgesehen sind. Für die Gruben bringt dies den doppelten Nachteil, daß nicht nur die Bleierze schlechter bezahlt werden, sondern daß auch ihr ganzer Zinkgehalt verlorengeht. Es hat daher an Bestrebungen nicht gefehlt, diese lästigen Verunreinigungen der Bleierze auf aufbereitungstechnischem Wege zu entfernen und aus ihnen marktfähige Produkte zu erzielen. Je inniger die Bleiglanz- und Zinkblendeteilchen in einem Erze verwachsen sind, umso weiter muß man die Erze zerkleinern, um in den einzelnen Erzteilchen möglichst nur einen Bestandteil des Erzes zu erhalten. Durch die gewöhnlichen

mechanischen Aufbereitungsprozesse läßt sich die Trennung von Bleiglanz und Blende bei inniger Verwachsung derselben in befriedigendem Maße nicht erreichen, da man eine erhebliche Menge nicht verwertbarer zink- und bleihaltiger Zwischenprodukte erhalt, und da außerdem bei sehr eingehender Zerkleinerung und Wasseraufbereitung betrachtliche Blei- und Silberverluste eintreten.

Erze, bei denen Bleiglanz und Zinkblende so innig verwachsen sind, daß bei der für die naßmechanische Aufbereitung erforderlichen Zerkleinerung noch in den einzelnen Erzteilchen Bleiglanz und Zinkblende nebeneinander enthalten sind, rechnet man in die Gruppe der Mischerze, der komplexen Erze.

Unter den für die Trennung von Bleiglanz und Zinkblende für Mischerze in Betracht kommenden Aufbereitungsverfahren sind in erster Linie die sog. Flotations- oder Schwimmverfahren hervorzuheben, die auf der Eigenschaft der Sulfide beruhen, bei feiner Verteilung von in der Trübe enthaltenen Öl- und Gasbläschen umhüllt und an die Oberfläche des Wassers gehoben zu werden, während die Gangart am Boden zurückbleibt (vgl. darüber auch Aufbereitung der Erze). Über die in Broken-Hill üblichen Aufbereitungsmethoden sind von NEWMAN im Australian Mining Standard unter dem 17. Juli 1913 einige Mitteilungen gemacht worden, aus welchen man entnehmen kann, welche der bekannteren Flotationsprozesse in Anwendung stehen, und welche Erfolge man mit ihnen erzielt hat. Solche Blei-Zink-Mischerze finden sich in großen Mengen auf den Bleierzlagerstätten des Broken-Hill-Distriktes, und dementsprechend haben die diesbezüglichen Trennungsverfahren gerade dort eine besondere Ausbildung und Anwendung erfahren. Über die Mischerze sowie die Verfahren ihrer Aufbereitung und hüttenmännischen Verarbeitung auf trockenem und nassem Wege soll ausführlicher unter Zink berichtet werden. Im vorliegenden Abschnitt sollen nur kurz die Hauptgesichtspunkte für die Verarbeitung von Blei-Zink-Mischerzen mitgeteilt werden.

Es lassen sich trockene, nasse und elektrolytische Verfahren unterscheiden. Von den zahlreichen, in dieser Hinsicht gemachten Vorschlagen, über die sich in den Werken von COLLINS, S 481—502, und von SCHNABEL, S. 595—604, ausführliche Mitteilungen finden, kommen nur wenige für die Praxis in Betracht. Hier seien nur kurz die nachfolgenden Hüttenprozesse auf trockenem Wege, die unter Zink, Abschnitt Verarbeitung von komplexen Erzen, ausführlicher behandelt werden, erwahnt: der BARTLETT-Prozeß, das Zinkoxydverfahren von PAPE auf den staatlichen Werken zu Oker, das Zinkoxydverfahren von PAPE u a im Schachtofen und das Walzverfahren. BARTLETT treibt bei seinem Verfahren (*Engin-Mining Journ* **48**, 94, [1899], *Trans Americ. Inst Mining Engin* **18**, 674, [1885]) das Zink und Blei aus den Erzen aus und verwertet die wieder aufgefangene Mischung von Oxyden und Sulfaten als weiße Farbe, als Ersatz des Bleiweißes. Er arbeitet auf Rosten ahnlich denen beim WETHFRILL-Prozeß (s. Zink), die er fur die Verarbeitung von an Zink reicheren Erzen verwendet, und in niedrigen Schachtofen bei der Verarbeitung von an Zink ärmeren Erzen

Weiter gewinnt man in den Vereinigten Staaten bei der Verarbeitung von zinkhaltigen Bleierzen in Herdofen blei- und zinkhaltige Flugstaube, die als Farbe in den Handel gebracht werden (*Trans Americ Inst Mining Engin* **18**, 674, [1885])

Die Gewinnung von Zinkoxyd oder von Gemischen von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleisulfat findet seit Anfang dieses Jahrhunderts auch in Deutschland in immer wachsendem Maßstabe zur Verarbeitung namentlich von alten Haldenschlacken mit gewissen Zinkgehalten und geringeren Bleigehalten und von zinkreichen Schlacken aus dem Bleihüttenbetriebe Anwendung.

PAPE war es, der zuerst die Entzinkung der zinkreichen Schlacken aus den Betrieben der Verarbeitung der komplexen Erze des Rammelsberges in Oker mit Erfolg im großen durchführte (*Glückauf* **46**, 237 [1910]; **47**, 1720 [1911], *Engin-Mining Journ.* **89**, 819 [1910]). Er arbeitet in kleinen, den Dampfkesselfeuerungen

ähnlichen Apparaten mit wassergekühlten Rosten und Unterwind. Bei der Einrichtung seines Betriebes auf den Metall- und Farbwerken zu Oker benutzte dann PAPE niedrige Schachtöfen mit Wasserkühlung der Ofenwandungen und der Roststäbe sowie mit Schlitzen, durch die der Wind in den Ofen eingeführt wird.

Beide Grundformen der zur Entzinkung von Erzen, Schlacken u. s. w. verwendeten Apparate, wassergekühlte Roste und niedrige Schachtofen mit Windzuführung durch Schlitze oder Dusen, sind in Deutschland von anderen Werken übernommen und ausgebildet worden. Die Zink und Blei enthaltenden Flugstaube werden entweder als weiße Farbe als Ersatz für Bleiweiß in den Handel gebracht oder als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Zink entweder in dem Destillationsofen oder durch Elektrolyse oder auf elektrothermischem Wege an Zinkhütten verkauft.

Für die Verarbeitung Zink und auch Blei enthaltender Haldenmaterialien aus Aufbereitungsrückständen von Galmei u. s. w. Oberschlesiens auf bleihaltiges Zinkoxyd schlug JOHANNSEN in Klausthal die Verwendung des Drehrohrofens vor. FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK, A. G, Magdeburg-Buckau, führte entsprechende Versuche mit derartigen Materialien im Drehrohrofen aus, die sehr gute Ergebnisse brachten. Es ist das große Verdienst der Firma KRUPP, den von JOHANNSEN ausgesprochenen Gedanken in die Tat umgesetzt, das Verfahren in einer großen Versuchsanlage, deren Betriebsführung sie JOHANNSEN übertrug, ausgefuhrt, weiter ausgebaut und entwickelt zu haben. Das neue Verfahren, das ursprünglich nur für die Verflüchtigung des Zinks vorgeschlagen worden war, ist weiter auf die Verflüchtigung anderer Metalle und von Metallverbindungen aus Erzen, Rückständen, Schlacken u. s. w. ausgedehnt worden. Allen diesen einzelnen Prozessen hat man die Sammelbezeichnung „Wälzverfahren“ gegeben. Der Name des Verfahrens ist von der Art der Bewegung des Materiales entnommen, das sich durch den Drehrohrofen hindurchwälzt, sich ständig durchmischend und bewegend (*Metall u. Erz* **24**, 249, 425 [1927]). Mit diesem Verfahren können komplexe blei- und zinkhaltige Materialien auf Gemische von Zinkoxyd, Bleisulfat und Bleioxyd wesentlich wirtschaftlicher als mit den bisherigen Verfahren verarbeitet werden. Die Verwendung des Walzverfahrens für reine Bleierze ist weiter oben schon erwähnt worden. Naheres über die Ausführung des Wälzverfahrens s. unter Zink, Verarbeitung komplexer Erze.

Das Wälzverfahren ist dann weiter ausgebaut worden, um aus dem durch das Wälzverfahren erhaltenen Flugstaube, der Blei und Zink enthält, durch geeignete nochmalige Behandlung desselben zwei getrennte Produkte, einen das Blei enthaltenden Flugstaub und einen das Zink enthaltenden Rückstand, zu erzeugen, um dadurch die Weiterverarbeitung des Wälzproduktes auf die einzelnen Metalle wesentlich zu vereinfachen und zu verbilligen

Elektrische Schmelzmethoden zur Verarbeitung komplexer Erze sind vielfach versucht worden, scheiterten aber meist an dem Umstande, daß sich bei Verflüchtigung des Zinks große Mengen von Zinkstaub bilden, durch dessen Umarbeitung der Prozeß sehr verteuert wird. In neuerer Zeit sind diese Schwierigkeiten aber uberwunden worden, so daß unter günstigen Bedingungen fur eine billige Erzeugung des erforderlichen elektrischen Stromes das Verfahren nicht bloß fur Zinkerze, sondern auch für komplexe Blei-Zink-Erze angewendet wird (s unter Zink).

Die Elektrolyse wird heute nicht bloß fur reine Zinkerze und komplexe Blei-Zink-Erze, sondern auch für die Blei und Zink enthaltenden Flugstaube aus den verschiedenen Zinkoxyd-Gewinnungsverfahren beim Vorhandensein billiger Stromquellen mit Vorteil in Anwendung gebracht (s. unter Zink).

In neuerer Zeit hat man sich auch dem nassen Verfahren für die Gewinnung des Bleies aus Erzen, die arm an Blei sind oder infolge ihrer ungünstigen Zusammensetzung sich fur die trockenen Prozesse nicht eignen, sowie aus Abfallprodukten

von Hüttenbetrieben und chemischen Betrieben zugewendet. Der Entwicklungsgang der Naßmetallurgie des Bleis ist sehr verschieden von dem der anderen Metalle. Die für diese allgemein angewendeten Lösungsmittel, wie Wasser, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, kommen nicht in Frage, da die Bleiverbindungen in ihnen nur schwer löslich oder unlöslich sind. Es sind Vorschläge gemacht worden, chlorierend geröstete Bleierze mit heißem Wasser zu laugen, geröstete Bleierze in konzentrierten Ammonsalzlösungen, in Natriumthiosulfat oder Ätznatron zu lösen, aber die Ergebnisse scheinen für eine praktische Anwendung zu schlecht gewesen zu sein. In neuester Zeit ist man dazu übergegangen, das seit langem schon bekannte Lösungsvermögen von *konz.* Chloridlösungen, vor allem von Alkali- oder Erdalkalichloriden, für Bleiverbindungen zur Ausarbeitung brauchbarer Verfahren für die Laugung der verschiedensten Erze und bleihaltigen Materialien zu verwerten. Als Lösungsmittel für das aufgeschlossene Blei kommen in der Praxis nur Lösungen von $NaCl$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ in Betracht. Die verschiedenen Verfahren, die mit diesen Lösungsmitteln arbeiten, haben sich bereits sowohl in Deutschland als auch in den Vereinigten Staaten nach übereinstimmenden Berichten (*Engin-Mining Journ.* **120**, 55 [1925]; *Metall u. Erz* **22**, 284 [1925]) gut bewährt, nachdem manche Schwierigkeiten chemischer und technischer Natur überwunden worden sind. Die chemischen Vorgänge der Bleilaugungsverfahren mit *konz.* Chloridlösungen bestehen im wesentlichen in der Bildung von komplexen Bleichloriden, unter welchen sich besonders die der Alkali- und Erdalkalimetalle durch eine sehr hohe Löslichkeit auszeichnen. Über die Bildung und den Aufbau der komplexen Bleichloride aus Bleichlorid und verschiedenen Alkali- und Erdalkalichloriden s. SPIRA, Dissertation Klausthal 1926. Von den übrigen Bleisalzen lassen sich einige unmittelbar in komplexe Chloridlösungen überführen: Bleisulfat, Bleioxyd sowie gewisse basische Chloride und Sulfate; dagegen können andere Verbindungen nur auf indirektem Wege vorzugsweise durch eine gleichzeitige Anwendung von Säuren in komplexe Chloridlösungen übergeführt werden, wie PbO_2, PbS, $PbCO_3$, $PbCrO_4$, $Pb_3(AsO_4)_2$, $PbMoO_4$, $Pb_3(VO_4)_2$, Silicate, Ferrite u. s. w. HOF und RINCK (*D. R. P.* 227, 389 [1909]; *Chem.-Ztg.* **33**, 1077 [1909]) haben die Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation dazu benutzt, um aus unreinen Bleiglätten, Bleiaschen, bleihaltigen Flugstauben u. dgl. das Blei als Doppelchlorid ($2\,MgCl_2PbCl_2$), das sich beim Erkalten der Laugen abscheidet, zu gewinnen, während das sich bildende Magnesiumhydroxyd mit Chlormagnesium sich zu Magnesiumoxychlorid umsetzt.

In Deutschland ist eine Anlage — METALLOCHEMISCHE WERKE RODLEBEN bei Dessau — im Jahre 1926 in Betrieb gekommen, in welcher aus schwer verarbeitbaren bleihaltigen Materialien, wie Kammerschlammen, bleihaltigen Mischerzen, z. B. Arsen-, Antimon-, Zinn-, Molybdän-Wismut enthaltenden Erzen, das Blei durch *konz.* Chlorcalciumlauge gelöst wird, wobei die Begleitmetalle im Laugungsrückstand verbleiben, der dann entweder auf hüttenmännischem oder chemischem Wege weiterverarbeitet wird. Aus den gewonnenen Bleilösungen werden Bleiverbindungen von hoher Reinheit hergestellt. Als Beispiel für die dortige Arbeitsweise s. das *D. R. P.* 414 628, Verarbeitung von Bleimolybdat auf Molybdänsäure und Bleichlorid, sowie SPIRA, Dissertation Klausthal 1926.

Auf dem nach der Arbeitsweise von NATHANSOHN eingerichteten Werke zu Rodleben wird das Blei aus Erzen, Hüttenprodukten oder Kammerschlammen mit *konz.* Chlorcalciumlösung gelaugt. Die bleihaltige Lauge wird vom unlöslichen Rückstand durch Filtration getrennt und sodann durch entsprechende Zusätze, wie Chlorkalk, Schwefelnatrium, von mitgelösten Fremdmetallen, wie *Fe*, *Mn*, *Cu*, *Ag* u. s. w., befreit. Aus der so gereinigten Lösung wird das Blei durch Kalkmilch als Oxychlorid ausgefällt, die bleifreie Chlorcalciumlösung wird abfiltriert und zur erneuten Lösung von Blei aus Rohstoffen wieder verwendet. Das Bleioxychlorid wird in Wasser aufgeschwemmt, mit Kalkmilch versetzt und mit CO_2 behandelt, wobei

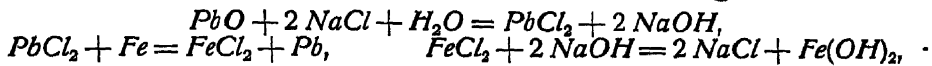
es in Bleicarbonat übergeht (*D R P* 413 021), welches wegen seiner Reinheit ein sehr geeignetes Material zur Darstellung von Bleifarben bildet. Es dient vornehmlich zur Herstellung von Mennige, die aus dem getrockneten Carbonat durch Brennen in den bekannten mechanischen Öfen erzeugt wird. Sie zeichnet sich vor der aus Bleiglätte hergestellten Mennige durch überaus feine und gleichmäßige Kornung aus und hat deshalb vor allem als hervorragende Rostschutzfarbe schnell Verbreitung gefunden.

Die Verarbeitung des Wulfenits mit Hilfe von Chloridlösungen beruht auf folgenden Feststellungen von SPIRA. Bleimolybdat wird, wenn es in amorpher Form vorliegt, auch von neutralen heißen Chloridlosungen unter Lösung von Blei und Abspaltung von ungelöster Molybdänsäure angegriffen. Dagegen werden krystallinisches Bleimolybdat sowie der natürliche Wulfenit auf diesem Wege nur wenig zersetzt. Behandelt man aber diese Materialien mit einer konzentrierten Chloridlösung unter Zusatz der dem Blei aquivalenten Salzsäuremenge, so tritt vollständige Lösung des Bleies ein, wobei sich in der Lauge ebenso hohe Bleigehalte erzielen lassen wie bei der Behandlung anderer Bleisalze, wie $PbCl_2$ oder $PbSO_4$. Das Molybdän bleibt, solange die Lösung keinen Säureüberschuß enthält, ungelöst als MoO_3 zurück. Setzt man jedoch bei der Laugung mehr Salzsäure zu, als zur Lösung des Bleis erforderlich ist, so tritt auch Lösung des Molybdäns ein, bis schließlich bei einem bestimmten Säurezusatz auch dieses vollständig gelöst ist. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß zunächst mit einem etwa 30%igen Säureüberschuß heiß gelaugt wird; sodann wird das geloste Molybdän durch Oxydation mit $FeCl_3$ bzw. $Fe(OH)_3$ in MoO_3 übergeführt und hierauf das gesamte gelöste Molybdän durch Neutralisation mit $CaCO_3$ gefällt Die Lauge ist vollständig frei von Molybdän. Aus der Lauge gewinnt man das Blei durch Kühlung bzw. Verdünnung zum größten Teil als $PbCl_2$ oder auch durch Fällung mit Kalkmilch als Bleioxychlorid, worauf die Lauge zur Behandlung des Erzes zurückgeht. Das aus den Laugen gewonnene sehr reine Bleichlorid oder Bleioxychlorid kann durch Behandlung mit Kalk und Kohlensäure leicht in ein chlorfreies Produkt übergefuhrt werden, das auf Bleiverbindungen und Bleifarben verarbeitet werden kann.

Ebenfalls auf der Löslichkeit von Bleiverbindungen in Chloridlösungen beruhen verschiedene Verfahren, die für die Aufarbeitung der bei der Zinkextraktion für die Zinkelektrolyse fallenden bleihaltigen Rückstande in den Vereinigten Staaten ausgefuhrt werden. Eines dieser Verfahren ist das von TAINTON, das in Kellogg, Idaho, von ihm ausgearbeitet worden ist. Nach diesem Verfahren (*Metall u. Erz* **22**, 284 [1925]; Preußische Zeitschrift **75**, 72 [1927]) werden die Erze sulfatisierend gerostet und dann mit einer 20%igen Lösung von Kochsalz, der etwa 3% Chlorcalcium beigefügt ist, behandelt, wodurch das Blei als Bleichlorid ausgezogen wird. Dieses wird elektrolysiert Anoden- und Kathodenzellen der Elektrolyse sind durch Diaphragmen getrennt und haben gesonderten Laugenkreislauf. Die Lauge durchläuft zunächst samtliche Kathodenzellen, wo das Blei ausgefällt wird Ein Teil der Laugen geht zum Laugen zuruck, der andere Teil durchfließt die Anodenzellen, wo er etwas freies Chlor aufnimmt, und geht dann zur Laugung zurück. Das Blei wird auf rotierenden Stahlscheiben krystallinisch niedergeschlagen, während es auf feststehenden Kathoden schwammformig niedergeschlagen werden wurde. Die Anoden bestehen aus Graphit Das an der Anode frei werdende Chlor wird mit Kalkmilch unter Verwendung von Nickeloxyd als Kontaktsubstanz zu $CaCl_2$ regeneriert. Die Kosten für die Verarbeitung von Bleierz mit etwa 8—10% *Pb* schatzt TAINTON bei Stromkosten von 0,6 Cents die *kWh* auf etwa 3—3,5 $ je 1 *t*

Schließlich ist noch ein in diese Gruppe von nassen Bleigewinnungsprozessen gehoriges Verfahren zu erwahnen, das sog. HENNES-Cuprum-Verfahren (*Metall u. Erz* **24**, 377 [1927]). Dieses Verfahren, das ursprünglich für die Verarbeitung von Silbererzen von HENNES ausgearbeitet worden ist, wird heute auch für die

Verarbeitung von komplexen Zink-Blei-Silber-Erzen in Vorschlag gebracht. Durch eine unter Zusatz von oxydierenden Mitteln, insbesondere Salpeter, erfolgende Röstung bei niedriger Temperatur wird das Blei in Bleisulfat und Bleioxyd übergeführt. Das erhaltene Röstprodukt wird mit einer konzentrierten, neutralen, gegebenenfalls ganz schwach angesäuerten Lösung von Chloriden, im besonderen einer Kochsalzlösung, gelaugt. Blei und Silber werden dann mit Eisen gefällt. Ist genügend Silber in der Lauge enthalten, so fällt man das Silber mit Kupfer und das Kupfer und Blei mit Eisen. Die Reaktionen sind nach CASPARI folgende:

$$PbO + 2\,NaCl + H_2O = PbCl_2 + 2\,NaOH,$$
$$PbCl_2 + Fe = FeCl_2 + Pb, \qquad FeCl_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + Fe(OH)_2,$$

d. h. die Kochsalzlösung wird regeneriert. Das durch im Erze enthaltene Sulfate in der Lösung vorhandene Sulfat-Ion wird durch Kalk von Zeit zu Zeit entfernt. Es sollen aus komplexen Blei-Silber-Zink-Erzen, silberhaltigen Zinkblenden, armen Blei- und Zinkerzen, Bleierzen u. s. w. Blei mit einem Ausbringen von 90—95% und Silber mit einem Ausbringen bis zu 83% aus der Kochsalzlauge als Zementmetalle einzeln oder gemischt gewonnen werden können.

Verwendungen des Bleis. Die bei weitem wichtigste Verwendung des Bleis ist diejenige zu Farben, insbesondere zu Bleiweiß (s. Bleifarben), einer Farbe, deren Gebrauch in der Technik außerordentlich verbreitet ist. Von den vielen vorgeschlagenen Ersatzfarben erfreuen sich nur Zinkweiß und Lithopone einer allgemeineren Anwendung; doch hat es nicht den Anschein, als ob sie geeignet seien, das Bleiweiß voll und ganz zu ersetzen, wenigstens soweit Außenanstriche in Betracht kommen. Die Hauptursache des Verfalls von Außenanstrichen scheint die schweflige Säure und die Schwefelsäure in der Luft, besonders in den Städten, zu sein. Nach den Mitteilungen von ARMSTRONG und KLEIN (*Chem. Ind.*, Fußnote, September **1913**) wurde festgestellt, daß in London allein nicht weniger als 150000 *t* Schwefel, entsprechend 600000 *t* Schwefelsäure, jährlich in die Luft abgegeben werden. Nun werden Bleifarben kaum durch schweflige Säure und Schwefelsaure beeinflußt, welche, wenn sie überhaupt wirken, nur zur Umwandlung des Oxyds in ein unlösliches Sulfat dienen, wahrend die Zinkfarben durch Sulfatisieren wasserlöslich werden. Aus diesem Grunde sind die letzteren Farben nur für Anstriche geeignet, die nicht dem Regen ausgesetzt sind. Eine weitere wichtige Verwendung findet das Blei, insbesondere in Form von Bleiblech, in solchen Fällen, wo es sich um Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und saure Dämpfe handelt, z. B. zur Auskleidung von Schwefelsäurekammern, Turmen und Laugebottichen, sowie zur Herstellung zahlreicher anderer Apparate für die chemische Industrie. Früher wurde das Blei auch in ausgedehnterem Maße zu Dachbedeckungen benutzt, doch ist es in dieser Beziehung vielfach durch andere Materialien verdrängt worden; ebenso ist sein Gebrauch zu Fenstereinfassungen seltener geworden. Dagegen ist eine sehr wichtige Verwendung diejenige zum Bau von Akkumulatoren und zur Bekleidung von elektrischen Kabeln, und diesen Verwendungen ist zum guten Teil die Steigerung des Konsums in den letzten Jahren zuzuschreiben. Bleirohren werden hauptsächlich für Wasserleitungen in Wohnhäusern benutzt, auch finden sie auf chemischen Werken vielfach Verwendung. Ebenso werden zur Schrotfabrikation, unter Zusatz von Arsen, größere Mengen Blei verbraucht. Der Arsenzusatz hat hier den Zweck, die Härte zu steigern und daneben auch die Kugelbildung beim Niederfallen der flüssigen Metalltropfen zu befordern. Die Menge des zugesetzten Arsens betragt nicht mehr als 0,35%, bei feinerem Schrot noch weniger.

Was die sonstigen Bleilegierungen anbetrifft, so kommt in erster Linie das Hartblei in Betracht, welches bereits Bd. **I**, 537, beim Antimon besprochen worden ist. Die durch Antimon bewirkte Härtesteigerung des Bleis ist betrachtlich. Will man noch höhere Härtegrade erreichen oder will man die Sprodigkeit der

Blei-Antimon-Legierung herabsetzen, so setzt man dem Blei außer Antimon noch Zinn zu. Auch Kupfer hat man bisweilen beigefügt; aber dieses legiert sich nur schwierig mit dem Blei, weshalb man wieder davon abgekommen ist. Die Blei-Zinn-Antimon-Legierungen verwendet man als Lagermetall an Stelle des kostspieligeren, aber auch haltbareren Weißgusses mit hohem Zinngehalt und als Schriftmetall zum Gusse von Lettern und anderen Schriftzeichen.

In neuerer Zeit verwendet man das Blei, legiert mit Natrium, Barium, Calcium, Strontium, Lithium, als Lagermetall, da sich durch den Zusatz eines oder mehrerer dieser Metalle die Härte des Bleis erheblich steigern läßt: Weißbronze Feldgrau von HOEVELER und DICKHAUS ist eine Blei-Natrium-Legierung mit 1,5% *Na*. Das Can-Metall von SCHAEFER und SCHAEL, Breslau, enthält 94,9% *Pb*, 1,75% *Ca*, 1,00% *Sr*, 1,00% *Ba*, 1,35% *Cu*, das Lurgi-Metall der METALLBANK und METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., 96,5% *Pb*, 2,8% *Ba*, 0,4% *Ca*, 0,3% *Na*.

Das Blei ist ein wichtiges Zusatzmetall für Zinnlegierungen. Es enthalten Zinn-Blei-Legierungen für Spielwaren 40–50% *Pb*, für Theaterschmuck 30–40% *Pb*, für Orgelpfeifen 30% *Pb*. Wenn aber die aus den Zinnlegierungen gefertigten Gegenstände mit Speisen und Getränken in Berührung kommen, dürfen sie nach dem Reichsgesetz vom 25. Juni 1887 nicht mehr als höchstens 10% *Pb* enthalten. Zinn für Verzinnungen und für die Darstellung von Zinnfolie zum Einpacken von Lebens- und Genußmitteln darf nicht mehr als 1% Blei enthalten.

Manche Legierungen des Kupfers u. s. w. erhalten einen Bleizusatz, um ihre Gießbarkeit und Verarbeitungsfähigkeit zu erhöhen.

Bleivergiftungen Blei ist ein schleichendes Gift und von allen industriellen Giften die häufigste Ursache von Erkrankungen, indessen werden einzelne Personen je nach ihrer Konstitution stärker beeinflußt als andere In allen Fällen wird durch reichlichen Alkohol- und Tabakgenuß eine Prädisposition für Bleikrankheit geschaffen, während eine kräftige Ernährung und gute häusliche Pflege – abgesehen von der Beobachtung besonderer Schutz- und Verhaltungsvorschriften – die besten Vorbeugungsmittel gegen diese Krankheit sind. In erster Linie ist die Bleikrankheit darauf zurückzuführen, daß die Ausscheidung des vom Körper aufgenommenen Bleies mit der Aufnahme neuer Bleimengen nicht Schritt hält. Es ist hierbei die Beobachtung bemerkenswert, daß die beständige Zufuhr kleiner Mengen Blei während längerer Zeiträume gefährlicher ist als die Absorption größerer Dosen in vereinzelten Fällen (Mining and Scientific Press, 6 Juli **1912**) Die Bleisalze bilden mit Bestandteilen der Säfte im Organismus unlösliche oder schwerlösliche Salze, welche die mikroskopisch kleinen Kanäle verstopfen und durch Bedeckung der Zellenwände die Osmose unmöglich machen. Namentlich verbindet sich das Bleioxyd mit den Eiweiß- und Schleimabsonderungen der davon berührten Häute, vermindert die Absonderungen, wirkt austrocknend und geht auch teilweise ins Blut über.

Die ersten äußerlichen Symptome der Bleikrankheit sind ein schiefergrauer Saum am Zahnfleisch, der sog. Bleisaum, sowie Stuhlverstopfungen und Appetitlosigkeit Bei sehr vorgeschrittenen Fällen werden Gehirn, Rückenmark und das ganze Nervensystem ergriffen und schließlich der Tod herbeigeführt Harnuntersuchungen auf Eiweiß und die mikroskopische Prüfung von Blutpräparaten werden als wichtiges Mittel zur frühzeitigen Erkennung von Bleivergiftungen empfohlen, weil diese bereits ein deutliches Krankheitsbild zu einer Zeit ergeben sollen, wo andere deutliche Krankheitserscheinungen noch nicht vorliegen (Vierteljahrsschr f ger Med u off San-Wesen 3 Folge, XL, III, I Suppl-H)

Unzweifelhaft hat die Entwicklung der modernen Bleihüttentechnik zur Verminderung der Bleikrankheiten beigetragen Insbesondere sind durch Einführung der mechanischen Röstöfen und der Konverter die Gefahren der Röstarbeit auf ein Minimum reduziert Die gesundheitsgefährlichste Arbeit in dieser Beziehung ist noch das Zerschlagen des gerösteten und agglomerierten Materials, welches in einzelnen Hütten auch maschinell besorgt wird Noch wirksamer in hygienischer Hinsicht sind die DWIGHT-LLOYD- und SCHLIPPENBACH-Herde, weil diese Apparate das Röstgut selbsttätig in kleinen Klumpen austragen, so daß der durch Staubbildung und Bleibeschmutzung gesundheitsgefährliche Handbetrieb wegfällt

Bei der Schachtofenarbeit sind durch Einführung von Gichtverschlüssen und der mechanischen Begichtung die schlimmsten Gefahren der Bleivergiftung durch die Gichtgase beseitigt Auch die Anordnung von Rauchmänteln zur Abführung der Bleidämpfe am Bleistich und Schlackenauslauf hat sich wirksam erwiesen

Es ist daher sehr natürlich, daß bei modern eingerichteten Bleihütten, auf welchen neben den erwähnten technischen Verbesserungen noch besondere hygienische Einrichtungen in bezug auf Bäder, Wasch- und Speiseraum sowie auch auf ärztliche Kontrolle bestehen, eine wesentliche Verminderung der Bleiintoxikationen trotz starker Produktionsvermehrung zu verzeichnen ist, auch ist anzunehmen, daß bei weiterer Verbreitung dieser Einrichtungen und strenger Beobachtung der gesundheitlichen Vorschriften noch weitere Fortschritte gemacht werden, welche dazu beitragen, diesen wichtigen Gewerbezweig seines gesundheitsschädlichen Charakters mehr und mehr zu entkleiden (s auch unter Bleifarben, Bd **II**, 506)

Statistisches.

Tabelle I

Hüttenproduktion von Blei[1]

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
	1000 metrische *t*							
Spanien	213,0	120,0	115,0	100,0	104,0	110,0	136,5	148,7
Deutschland	188,0	59,0	75,0	65,0	31,9	50,2	70,5	76,2
Belgien	50,8	16,0	25,0	30,0	45,0	53,7	66,3	60,8
Großbritannien	30,4	11,6	2,5	5,1	6,8	5,4	4,8	4,3
Frankreich	28,0	15,1	15,5	12,9	17,4	18,9	20,0	22,0
Deutsch-Österreich[2]	24,1	4,0	3,3	3,4	4,3	5,0	5,4	6,5
Italien	21,7	15,9	11,5	10,7	17,1	22,1	24,5	23,7
Griechenland	18,4	4,0	5,6	4,7	4,2	4,8	4,6	5,1
Tschechoslowakei und Jugoslawien	–	6,5	7,0	10,5	12,5	12,5	12,9	12,0
Übriges Europa	2,2	0,8	0,8	10,0	17,1	17,9	23,6	25,0
Europa	576,6	252,9	261,2	252,3	260,3	300,5	369,1	384,3
Türkei (asiatische)	13,9	1,0	8,3	3,1	1,5	5,1	4,8	6,0
Japan	3,8	4,2	3,1	3,2	3,0	2,5	3,0	3,0
Indien (Burma)	6,5	26,7	33,7	39,8	45,3	51,4	48,0	55,2
Asien	24,2	31,9	45,1	46,1	49,8	59,0	55,8	64,2
Rhodesia	–	14,0	17,2	20,8	11,1	6,4	3,0	3,9
Tunis	–	11,4	15,2	13,2	14,3	15,7	13,6	18,4
Übriges Afrika	0,6	0,9	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,7
Afrika	0,6	26,3	33,1	35,0	26,4	23,1	17,6	24,0
Vereinigte Staaten	407,9	456,1	366,0	449,6	524,7	570,1	665,4	675,0
Mexiko	55,5	84,2	60,5	114,2	150,5	133,9	157,9	173,1
Canada	17,2	13,0	27,6	36,9	45,9	75,7	104,3	120,0
Übriges Amerika	2,5	6,3	3,7	3,2	6,0	8,0	8,0	10,0
Amerika	483,1	559,6	457,8	603,9	727,1	787,7	935,6	978,1
Australien	115,6	4,1	56,6	107,2	120,4	128,7	150,3	151,9
Produktion	1200,1	874,8	853,8	1044,5	1184,0	1299,0	1528,4	1602,5
Durchschnittspreis in New York in Cents per lb	4,370	7,957	4,545	5,734	7,267	8,097	9,02	8,42
Durchschnittspreis in Dollars für 1000 *kg*	96,34	175,42	100,10	126,24	160,21	178,51	198,86	185,56
Wert der Produktion in Millionen Dollars	116,5	153,5	85,5	131,9	189,7	231,9	303,9	297,1

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, stehen die Vereinigten Staaten an der Spitze der bleiproduzierenden Länder. Die Hüttenproduktion der Vereinigten Staaten aus inländischen Erzen betrug 1926 631 300 *t* gegenüber 675 000 *t* Gesamthüttenproduktion. Der Rohmetallverbrauch betrug 682 300 *t*, da 63 500 *t* Blei aus eingeführtem ausländischen Werkblei erzeugt wurden, während die Einfuhr an raffiniertem Blei 9100 *t* und die Ausfuhr an solchem 65 300 *t* betrug. Innerhalb der Vereinigten Staaten nimmt wiederum der Staat Missouri die erste Stelle ein, der 31 % der bergmännischen Gesamtproduktion liefert. An zweiter Stelle folgt der Staat Utah mit 22 %, an dritter Stelle Idaho mit 20 %. Weitere Staaten, die mehr als 10 000 *t* Blei als Bergwerksproduktion im Jahre 1926 haben, sind in absteigender Folge Oklahoma, Colorado, Montana, Kansas und Nevada.

In Mexiko, das bezüglich der hüttenmännischen Bleiproduktion an zweiter Stelle steht, sind die hauptsächlichsten Produktionszentren gegenwärtig Mapimi, Santa Eulalia und Sierra Mojada.

Australien steht bezüglich der hüttenmännischen Bleiproduktion an dritter Stelle. Die Hauptmenge seiner Bleierzeugung stammt aus den Broken-Hill-Gruben. Die bergmännische Produktion im Jahre 1926 betrug 175 000 *t*, die hüttenmännische Produktion 151 900 und die Ausfuhr 139 300 *t*, so daß der eigene Verbrauch an Blei nur etwa 15 000 *t* beträgt.

An vierter Stelle steht bezüglich der hüttenmännischen ebenso wie bezüglich der bergmännischen Bleiproduktion Spanien. Die Bergwerksproduktion betrug 1926 135 900 *t*, die Hüttenproduktion 148 700 und die Ausfuhr an Rohmetall 118 000 *t*, so daß sich ein Eigenverbrauch im Lande von 22 000 *t* ergibt. Die amtlichen Zahlen sind nicht verwendbar, so daß die angegebenen Zahlen auf

[1] Nach METALLGESELLSCHAFT, METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT A. G., Statistische Zusammenstellungen über Aluminium, Blei, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn.

[2] 1913 noch für Österreich-Ungarn.

Berechnungen bzw Schatzungen beruhen Die Hauptbergwerksproduktion findet im Staate Jaen statt, von dem allein die Halfte der Bergwerksproduktion geliefert wird. An zweiter bzw dritter Stelle folgen dann Cordoba und Murcia.

Deutschland, das fruher an dritter Stelle in der Reihe der huttenmannisch bleiproduzierenden Lander stand, ist heute erst an sechster Stelle. Ahnlich liegen die Verhaltnisse bezuglich der bergmannischen Bleiproduktion. Diese betrug 1913 79 000 *t*, die huttenmannische 188 000. Die entsprechenden Zahlen fur 1926 sind 40 000 *t* bzw 76 200 *t*.

Deutschland hat durch den Krieg ein Hauptrevier für die Gewinnung von Bleierzen, Oberschlesien, verloren, und die Bergwerksproduktion der übrigen Reviere ist vielfach gefallen infolge geringerer Ergiebigkeit der Lagerstatten Man gewinnt Bleierze im Oberharz, Unterharz, in der Rhein- und Lahngegend und in dem bei Deutschland verbliebenen kleinen Reste von Oberschlesien Die Einfuhr auslandischer Erze, deren Menge vor dem Kriege sogar die eigene Erzforderung ubertraf, ist stark zuruckgegangen; so werden die großen Mengen Bleierze, die aus Australien nach Deutschland eingefuhrt wurden, heute in Australien an Ort und Stelle verarbeitet. Da der Bleiverbrauch in Deutschland sehr groß, wenn auch nicht so groß wie vor dem Kriege ist – Bleiverbrauch 1913 230 400 *t*, 1926 152 300 *t* –, so ist Deutschland gezwungen, große Mengen Rohmetall – im Jahre 1926 93 300 *t* – einzuführen.

Verkaufsformeln für Bleierze (*Ztschr. angew Chem* **1910**, 483): Eine der gebrauchlichsten Formeln fur den Bleiverkauf ist

$$V = \frac{P \times T}{100} + \frac{p \times t}{100} - X,$$

worin bedeuten

V den Erzpreis fur 100 *kg* Trockengewicht,
P Metallpreis im Mittel fur 100 *kg*,
T Prozentgehalt des Erzes an Blei, auf trockenem Wege bestimmt,
p Mittelpreis fur 1 *kg* Silber,
t Silbergehalt in *g*,
X Huttenkostenabzug.

Die in der Literatur fur den Hüttenkostenabzug angegebenen Zahlen von 3,2–3,8 M pro 100 *kg* trockenes Erz loko Hutte beziehen sich auf die Zeit vor 1914 und auf reine Bleierze Die heutigen Huttenkosten liegen namentlich infolge der sehr gestiegenen Arbeitskosten heute erheblich hoher Wenn die Erze schadliche Verunreinigungen, insbesondere größere Gehalte an Zink und Arsen, enthalten, so ist es ublich, dafur besondere Strafen zu vereinbaren Das Silber wird meistens voll bezahlt.

Die Bleipreise von englischem Blei finden sich in der Tabelle II, welche gleichfalls den statistischen Mitteilungen der METALLGESELLSCHAFT, METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT entnommen ist.

II Englisches Blei in London
Jahresdurchschnittspreise in £ per long ton (1016 *kg*)

Jahr	£	Jahr	£	Jahr	£	Jahr	£
1775	13. 1 3	1880	16 6. 3	1906	18 4 1	1922	23 14 10⅓
1800	21 – –	1890	13 7. 10	1907	19. 12. 5	1923	26. 16 4
1820	21 10. –	1900	17 3. 7	1908	13 14 9	1924	33 13. 11
1830	12. 2 6	1901	12 14. 1	1909	13 5 ½	1925	35 17. 3¾
1840	18. 2. 6	1902	11. 5 3	1910	13 3. –	1926	31. 2. 2 11/20
1850	17. 10 –	1903	11. 14 9	1911	14 3. 9½	1927 (Juni)	24 11 10½
1860	22. 6 3	1904	12 2 10	1912	18 4. 3		
1870	18. 13 –	1905	13 17. 7				

Literatur. R BECK, Lehre von den Erzlagerstatten. Berlin 1909 – A G BETTS, Bleiraffination durch Elektrolyse, deutsch von V. ENGELHARDT Halle 1911 – J BILLITER, Technische Elektrochemie Halle 1923 – CHEMIKER-FACHAUSSCHUSS DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHUTTEN U BERGLEUTE. E. V, Ausgewahlte Methoden fur Schiedsanalysen und kontradiktatorisches Arbeiten bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und sonstigen Huttenprodukten Berlin I, 1924, II, 1926 – H F. COLLINS, The Metallurgy of Lead. London 1910 – L GUILLET, Progrès des Métallurgies autres que la Sidérurgie Paris 1912. – H O HOFMAN, The Metallurgy of Lead. New York and London 1918 – W R INGALLS, Lead Smelting and Refining New York and London 1904 – B KERL, Metallurgische Probierkunst Leipzig 1882 – KOGLER, Taschenbuch fur Berg- u Huttenleute Kap 30, R Hoffmann, Allgemeine Huttenkunde, Kap 31, Schiffner, Metallhuttenkunde Berlin 1924 – LEDEBUR-BAUER, Die Legierungen Berlin 1924 – LIDDELL, Handbook of non-ferrous Metallurgy New York 1926 – B. NEUMANN, Die Metalle Halle a S 1904 – H NISSENSON und W POHL, Laboratoriumsbuch fur Metallhuttenchemiker. Halle a S 1907 – E. PROST, Cours de Métallurgie des métaux autres que le fer Paris und Luttich 1912 – C SCHIFFNER, Einfuhrung in die Probierkunde. Halle a S 1912 – K SCHNABEL, Handbuch der Metallhuttenkunde Berlin 1904 – C STOLZEL, Die Metallurgie Braunschweig 1863–1886

R Hoffmann (E Bahlsen †)

Bleicherde ist der Sammelname für tonähnliche Aluminiumhydrosilicate mit wechselndem Gehalt an Magnesium, Calcium und Eisen, welche infolge besonderer Oberflachenbeschaffenheit mineralische, pflanzliche und tierische Fette und Ole zu

entfärben vermögen. Man unterscheidet zwischen Naturerden, welche nach Trocknung und Mahlung ohne weiteres verwendbar sind, und aktivierten Erden, welche durch chemische Behandlung eine besonders gesteigerte Entfärbungskraft erhalten. Die entfärbende Wirkung ist überwiegend auf Adsorption vermöge der sehr großen inneren Oberfläche der kolloiden Silicate bzw. Kieselsäure der Bleicherden zurückzuführen, daneben findet infolge der chemischen Natur der Bleicherden eine gewisse selektive Adsorption statt, so daß sich durch Kombination von Bleicherde mit Entfärbungskohle in manchen Fällen (z. B. bei Cocosöl) besonders vorteilhafte Bleichwirkungen erzielen lassen. Wegen der fast ausschließlich adsorptiven Wirkung der Bleicherden lassen sich aus der quantitativen Analyse der Erden keine zuverlässigen Schlüsse auf ihre Wirksamkeit ziehen.

Ihren Ausgang nahm die Industrie der Bleicherde von der in England gemachten Beobachtung, daß die zum Entfetten von Geweben beim Walken (Fullern) benutzten Tone Ole und Fette zu bleichen vermogen. Die dazu geeignete Erde (Fullererde) wurde zuerst in England gefunden; nachdem sich ihre Vorzüge gegenüber den bis dahin verwendeten Rückständen der Blutlaugensalzschmelze und der Tierkohle erwiesen hatten, wurden auch in Amerika (Florida, 1893) an verschiedenen Orten große Lager von Bleicherde ähnlich der Fullererde gefunden; später (1906) und besonders unter dem Zwang der Blockade im Weltkrieg auch an verschiedenen Stellen Deutschlands (besonders Bayerns). Dadurch ist Deutschland heute ein Ausfuhrland für hochwertige Bleicherde geworden. Wegen des sedimentären Ursprungs der Bleicherden ist in allen geologisch in Betracht kommenden Gegenden mit dem Vorkommen von Bleicherde zu rechnen.

Gewinnung. Die mehr oder minder tonartige, vielfach blättrige Erde wird nach Wegräumung des Schotters fast ausschließlich im Tagebau gewonnen. Die englischen und amerikanischen Erden erfahren im wesentlichen nur eine Trocknung, Mahlung und Sichtung, während ein Teil der deutschen Erden durch Behandlung mit Säuren (besonders Salzsäure) in seiner Wirksamkeit bedeutend gesteigert wird. Die Wirkung dieser Aktivierung ist darauf zurückzuführen, daß durch die Säure neben Carbonaten Eisen- und Aluminiumoxyd aus den Silicaten herausgelöst werden, so daß an der Oberfläche der Bleicherdepartikel ein ultramikroskopisch poröses Gerippe von Kieselsäure entsteht mit der für die Wirksamkeitserhöhung nötigen großen Oberfläche. Um Schädigungen bei der Verwendung der aktivierten Erden (besonders an den Filtertüchern) zu vermeiden, muß die Saure nach dem Aufschluß sorgfältig ausgewaschen werden; der Säuregehalt soll 0,05% (abgegeben an das 10fache Erdegewicht kochenden Wassers) nicht übersteigen. Zur Neutralisation dieses kaum vermeidlichen Restes kann bei der Verwendung etwas Kalk oder Kreide zugesetzt werden.

Zur Beurteilung der Bleicherde kommen in Betracht die Entfärbungskraft, das Aufsaugevermögen und die Filtrationsfahigkeit, bei aktivierten Erden auch der Säuregehalt Die Entfarbungskraft und das Olaufsaugevermögen bestimmen den mit der Anwendung der Erde verbundenen Olverlust, welcher eine nachtragliche Extraktion der Erden mit Ollösungsmitteln nötig macht (s Extraktion). Um den in der Erde aufgesaugten Olrest moglichst zu verkleinern, wird nach dem Filtrieren das Ol durch Luft oder Dampf moglichst weitgehend aus den Filterkuchen herausgeblasen oder gelegentlich auch in hydraulischen Pressen herausgepreßt Die Entfarbungskraft wird durch Laboratoriumsversuche mit dem zu entfarbenden Ol festgestellt, da weitgehende individuelle Unterschiede zwischen den Ölen eine allgemeingültige Prüfung mit Losungen von Teerfarbstoffen nicht gestatten. Ebenso wird das Aufsaugevermogen am besten durch einen Versuch entsprechend den jeweils im großen vorliegenden Arbeitsbedingungen festgestellt, wobei auch die Filtrationsfähigkeit in Erscheinung tritt Die Mahlfeinheit einer Erde ist insofern von Interesse, als durch feinere Mahlung die Adsorptionsfahigkeit naturgemäß steigt, aber

andererseits bei zu feiner Mahlung die klare und leichte Filtration erschwert wird; bei dem für dickflussige Mineralöle in Amerika gebräuchlichen Filtrationsverfahren durch sehr hohe Bleicherdeschichten liegt eine bestimmte, nicht zu kleine Korngroße im Wesen des Verfahrens (s Erdöl). Für tierische und pflanzliche Fette und Öle wird die Bleicherde ausschließlich nach dem Mischverfahren (s Fette und Öle) angewendet, welches wegen der besseren Konstanz des Bleicheffekts auch bei Mineralölen immer mehr Eingang findet.

Die Regeneration der gebrauchten Bleicherde hat entsprechend der Wirkungsweise der Bleicherden die Aufgabe, die Oberfläche wieder von den adsorbierten Stoffen zu befreien, was durch Zerstörung oder Weglösung der Adsorbate geschehen kann. Die Wirkung der Zerstörung durch Gluhen wird dadurch beeinträchtigt, daß sowohl durch das Glühen die Struktur der Erde leidet als auch ein Teil der adsorbierten Stoffe nicht restlos verbrennbar ist. Bei der Weglosung des Adsorbates ist die nötige Vollständigkeit schwer zu erreichen wegen der mit der Adsorption vielfach verbundenen Kondensations- und Polymerisationsvorgänge in dem Adsorbat. Behandlung der Erden mit alkalisch reagierenden Stoffen zerstört mehr oder minder die Struktur und damit die Bleichkraft. Die beste Regeneration wird namentlich bei aktivierten Erden durch oxydierendes Glühen bei moglichst niedriger Temperatur und nachfolgende Behandlung mit Säuren erreicht Die Wirksamkeit regenerierter Erden schwankt zwischen der halben und der vollen Wirksamkeit der frischen Bleicherden.

Literatur: O ECKART und A WIRZMÜLLER, Die Bleicherde [1925] — O. KAUSCH, Das Kieselsauregel und die Bleicherden [1927] (hier besonders viele Literaturangaben und Zusammenstellung der sehr zahlreichen Patente) — F WELDES, Uber die Einwirkung von Sauren und Alkalien auf Bleicherden (*Ztschr angew Chem.* **40**, 79 [1927]) — B NEUMANN und S. KOBER, Uber die Bleichwirkung von Bleicherden auf Ole, ebenda **40**, 337 [1927] — G KEPPELER, ebenda **40**, 409 [1927] *F. Pollmann.*

Bleicherei. Unter Bleichen versteht man die Beseitigung färbender Stoffe unter möglichster Annäherung an das reine Weiß. Über dieses s. Farbenanalyse. In einzelnen Sonderfallen kann der die Färbung bedingende Stoff, z. B infolge seiner Unloslichkeit, abgefiltert oder z. B. aus seiner Losung in Ölen mit wässerigen Losungen von Chemikalien direkt ausgeschüttelt werden. Im allgemeinen führt man aber durch Oxydation oder Reduktion die farbenden Verunreinigungen erst in farblose Verbindungen über, die ihrerseits unschädlich sind oder sich leichter entfernen lassen. Diese Verfahren sind namentlich für die Bleicherei der Faserstoffe wichtig geworden; zur Entfarbung von Flussigkeiten, Fetten und Olen oder Lösungen werden vielfach auch die als Adsorption bezeichneten, an der Beruhrungsstelle zwischen festen, porosen Korpern und Flüssigkeiten sich abspielenden Vorgange ausgenutzt

Geschichte Baumwollene und leinene Stoffe wurden fruher ausschließlich durch Einwirkung von Luft und Licht entfarbt („Naturbleiche") Man kann annehmen, daß man dieses Verfahren anwandte, seit man uberhaupt Faserstoffe zu Bekleidungszwecken gebrauchte Denn die Tatsache, daß Faserstoffe allmahlich ihre ursprungliche Farbe durch atmospharische Einflusse verlieren, mußte sich jedem Beobachter aufdrangen Die altesten Berichte erwahnen das Bleichen ohne vereinzelte Angaben Sie sagen nur, daß man den Stoff durch abwechselndes Kochen, Waschen und Ausbreiten auf Rasenplatzen aufhellte Der Ursprung dieser „Rasenbleiche" laßt sich also nicht nachweisen Sie war bis zu Ende des vorletzten Jahrhunderts allein in Gebrauch und wird noch in der Gegenwart ausgeubt Zunachst weichte man die Stoffe 4 Tage lang in siedendem Wasser oder 2 Tage lang in schwacher Lauge, die man durch Ausziehen von Holzasche mit Wasser gewann (Beuchen). Dann folgte die Rasenbleiche, die 4 Wochen lang dauerte Darauf wurde das Zeug mit schwacherer Lauge gebeucht, gewaschen, wieder ausgelegt und dies noch 4–5mal wiederholt, indem man stets verdunntere Lauge benutzte Schließlich wurde das Gewebe mit Saure behandelt, d h mehrere Wochen lang in saure Milch gelegt Auch dieses Verfahren wurde 3–4mal wiederholt Man kann es durch Verwendung von verdunnter Schwefelsaure außerordentlich abkurzen Die Bleichdauer schwankte je nach der Art der Stoffe Leinen wurde selten in kurzerer Zeit als in 6 Monaten fertig, Baumwolle in $1^1/_2$–3 Monaten Spater nahm man die bleichende Wirkung der schwefligen Saure zu Hilfe· doch waren auch dann noch große Rasenflachen und so viel Zeit und Arbeit erforderlich, daß noch im Anfang des vorigen Jahrhunderts die Kosten des Bleichens großer waren als jetzt die Herstellung des ganzen Gewebes

Es war ein gewaltiger Fortschritt, als BERTHOLLET 1784 die bleichende Wirkung des Chlors entdeckte Man erkannte, daß man mit Hilfe dieser „Kunstbleiche" in ebensoviel Stunden dasselbe erreichte wie mit der Rasenbleiche in Wochen Die alkalisch abgekochten Gewebe wurden in geschlossenen Kammern mit gasformigem Chlor behandelt Doch war das Arbeiten mit diesem immer noch so unbequem, daß das Verfahren keinen Eingang fand Da erkannte BERTHOLLET 1785, daß man das Gas,

welches er noch als eine Verbindung von Salzsaure mit Sauerstoff auffaßte, durch Kalilauge absorbieren lassen kann, ohne seine Bleichkraft zu schädigen („Eau de Javelle") Er teilte seine Entdeckung JAMES WATT mit, der damals in Paris war Dieser brachte die Nachricht nach Glasgow, wo TENNANT 1798 ein Patent zur Herstellung von Chlorkalk nahm Dieses wurde 1801 fur ungültig erklart, weil kurz nach BERTHOLLETs Entdeckung verschiedene Bleicher und Drucker in Lancashire Kalkwasser statt Kalilauge zur Herstellung von Bleichflussigkeiten benutzt hatten. Der Chlorkalk verdrangte das Eau de Javelle, fand aber erst gegen 1830 allgemeine Anwendung, nachdem TENNANT 1799 gelehrt hatte, ihn in fester Form durch Überleiten von Chlor über geloschten Kalk zu gewinnen Der Chlorkalk wurde im Anfang nicht mit der notigen Vorsicht angewendet, erst in neuerer Zeit gelang es, verhangnisvolle Fehler in seinem Gebrauch zu vermeiden und schädigende Wirkungen auszuschalten. An Stelle des Chlorkalks wird auch sog Chlorsoda oder Chlorlauge („Eau de Labarraque") benutzt, die man aus ihm durch Einwirkung von Soda oder durch Einleiten von Chlor in Natronlauge oder Soda oder schließlich auch durch Elektrolyse von Kochsalzlosung herstellen kann Durch Behandlung von Magnesia, Zinkoxyd und Tonerde (nach WILSEN) mit Chlor erhält man gleichfalls Bleichflussigkeiten

SCHÖNBEIN entdeckte 1840 die bleichende Wirkung des Ozons Dieses bleicht Pflanzenstoffe in noch hoherem Grade als Chlor und Brom (A HOUZEAU, *Compt rend Acad. Sciences,* **75,** 349 [1872]; BOILLOT, *Compt. rend. Acad. Sciences,* **80,** 1167 [1875])

Kaliumpermanganat wurde von TESSIÉ DU MOTAY, MARECHAL und ROUSSEAU (J. d chem. Techn **1866,** 600, **1867,** 652, Dtsche Ind Ztg, **1866,** 355, *Dinglers polytechn. Journ.* **184,** 526) als Bleichmittel fur alle Gespinstfasern zuerst angewandt und spater von PABETZ (J. d chem. Tech. **1870,** 646; *Dinglers polytechn Journ* **195,** 554 [1870]) empfohlen

In neuerer Zeit werden Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Persalze wie Natriumpersulfat und Natriumperborat zu Bleichzwecken gebraucht

Die schweflige Saure vermag manche organischen Farbstoffe zu farblosen Verbindungen zu reduzieren, in anderen Fällen wirkt sie nur farbenandernd

Unter ihren Abkommlingen außern die schon von Ch Fr SCHÖNBEIN 1852 entdeckten Hydrosulfite sowie die Sulfoxylate eine wesentlich starkere Reduktionskraft.

Neben diesen chemisch wirkenden Bleichmitteln kommen endlich zur Entfarbung noch solche Mittel in Betracht, welche (wie z. B die Holzkohle, Tierkohle, Entfarbungskohlen, Fullererde) nur durch Oberflachenwirkung (Adsorption) die färbenden Bestandteile aufnehmen und festhalten.

Allgemeines. Der Vorgang des Bleichens ist so zu leiten, daß der zu bleichende Stoff (tierische oder pflanzliche Fasern, Haare, Federn u. s. w.) nicht beschädigt wird; andererseits müssen die Bleichmittel aus den gebleichten Stoffen vollstandig entfernt werden.

Dem Bleichen geht die Reinigung von anhaftenden Schmutzstoffen und Fremdkörpern, wie Fetten, Harzen u s. w, voraus. Bei der Auswahl der hierfür in Betracht kommenden chemischen Hilfsmittel muß auf die Eigenschaften der zu behandelnden Stoffe Rucksicht genommen werden. Stoffe tierischen Ursprunges, wie Wolle, Seide, Federn, Haare, Horn, dürfen nicht mit stark alkalischen Flussigkeiten zumal in der Warme behandelt werden, da sie hierdurch entweder ihre glatte Oberfläche verlieren, hart und spröde werden oder sich vollständig in dem Alkali auflosen. Derartige Stoffe vertragen meist ganz gut ziemlich konzentrierte Sauren, wahrend umgekehrt die Pflanzenfasern, wie Baumwolle, Leinen, Jute u. s. w, von den stärkeren Sauren zerstort werden und mäßig konzentrierten alkalischen Flussigkeiten gut widerstehen. Tierische Fasern werden vor dem Bleichen durch Behandeln mit Seifen gereinigt. Pflanzenfasern, wie z. B. die Baumwolle, werden vor der Bleichung mit alkalischen Flüssigkeiten unter Druck erhitzt (Entfetten, Beuchen). Über die Einzelheiten dieser Vorbehandlung und des Bleichens der Gespinstfasern selbst vgl die Abhandlung uber die betreffenden Gespinstfasern.

Im nachstehenden soll eine Übersicht uber die wichtigsten chemischen Bleichmittel gegeben werden, woran Vorschriften für das Bleichen einer großeren Anzahl von Stoffen geschlossen werden sollen

A. Bleichmittel.

Sie zerfallen in oxydierende, reduzierende und physikalisch wirkende Mittel.

I. Oxydierende Bleichmittel.

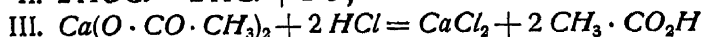
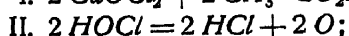
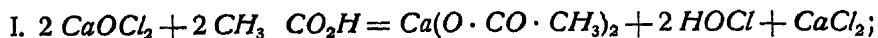
1. Hypochlorite

a) Chlorkalk Über Herstellung und Eigenschaften s. Chlorkalk Die bleichende Wirkung der Chlorkalklosung wird nach einem zuerst von G. LUNGE

angegebenen Zusatz von wenig Essigsäure oder Ameisensäure verstärkt. Aus der Chlorkalklösung und Essigsäure entsteht Calciumacetat und freie unterchlorige Säure. Diese gibt beim Bleichen ihren Sauerstoff ab, der in statu nascendi oxydierend wirkt, wahrend die hierbei sich bildende Chlorwasserstoffsäure mit dem Calciumacetat unter Zurückbildung der Essigsäure und Bildung von Calciumchlorid einwirkt. Auf diese Weise laßt sich die Bildung von freiem Chlor vermeiden.

I. $2\,CaOCl_2 + 2\,CH_3\;CO_2H = Ca(O\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 2\,HOCl + CaCl_2$;

II. $2\,HOCl = 2\,HCl + 2\,O$;

III. $Ca(O\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,CH_3\cdot CO_2H$

In ähnlicher Weise, nur entsprechend milder, wirkt die Kohlensäure des Wassers und der zutretenden Luft.

Die technische Analyse des Chlorkalks befaßt sich nur mit der Gehaltsbestimmung an bleichendem Chlor Am besten bedient man sich der Methode PENOT-LUNGE mittels Natriumarsenitlosung, die bei Chlorkalk (s d.) beschrieben ist. Nach Z KERTESZ (*Ztschr angew. Chem.* **1923**, 595) eignet sich auch Nitritlosung an Stelle von arseniger Saure zur Titration. Er löst 3,6 *g* Natriumnitrit und 20 *g* Natriumbicarbonat zum Liter und stellt mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$ auf $^n/_{10}$ ein

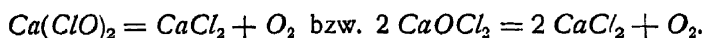
In die Bleichereibetriebe hat sich außerdem die sehr handliche Indigomethode nach THEIS eingefuhrt Man verwendet eine eingestellte Indigolösung, erhalten durch Auflosen von Indigo rein in *konz* Schwefelsaure und Verdunnen, und titriert 10 oder 20 cm^3 mit der Chlorkalklosung bis zur Gelbfarbung, wobei auf 1 *Mol.* Indigo 2 *Mo*. Isatin unter Verbrauch von 2 At. Sauerstoff entstehen. Darnach verbrauchen 266 Tl Indigo 142 Tl. wirksames Chlor, hat man daher 1,873 *g* Indigo rein zu 1 *l* gelost, so entsprechen 10 cm^3 0,01 *g* *Cl*, und dieser Betrag ist in der Anzahl Kubikzentimeter Bleichbad enthalten, die zum Entfarben der Indigolosung verbraucht werden Die Indigolosung ist durch eine Chlorkalklosung von bekanntem Gehalte einzustellen.

Eine dritte, volumetrische Methode beginnt sich neuerdings ebenfalls in den praktischen Betrieben einzuburgern. Sie beruht auf der Zersetzung des Chlorkalks durch Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Losung, wobei ein dem wirksamen Chlor gleiches Volumen Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird (*Ztschr. f ges Textilind.* **1913**, 84).

Nach J HAUSNER (*Ztschr. f. ges. Textilind* **1927**, 403) verlauft die Oxydation zu Isatin nicht quantitativ; er schlägt daher vor, die Hauptmenge des aktiven Chlors durch Natriumthiosulfat zu titrieren und nur eine kleine Menge Indigo als Indicator zuzusetzen

Er empfiehlt dafur den „Chlorzylinder" der CHEM FABRIK PYRGOS in Radebeul-Dresden. In diesen werden 5 cm^3 der Chlorkalklosung 10.1000 eingefullt und dazu so lange mit Indigo versetzte $^n/_{35,46}$-$Na_2S_2O_3$-Losung gegeben, bis keine Entfarbung mehr eintritt Je 1 Teilstrich des Zylinders entspricht 5 cm^3, mithin 5 *mg* aktiven Chlors und, da 5 cm^3 Chlorkalklosung = 50 *mg* Chlorkalk angewendet wurden, 10% aktiven Chlors.

Licht, sowie die Berührung mit Katalysatoren, wie Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Manganverbindungen, zerstören den Chlorkalk, indem sie anscheinend einen direkten Zerfall des unterchlorigsauren Kalkes bewirken im Sinne der Gleichung:

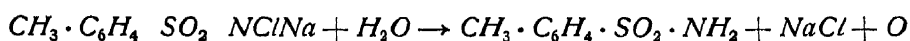
$$Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2 \text{ bzw. } 2\,CaOCl_2 = 2\,CaCl_2 + O_2.$$

Solche Zersetzungen konnen unter explosionsartiger Entwicklung von Sauerstoff vor sich gehen. Zu ihrer Verhütung ist die Vorschrift streng zu beachten, daß der Chlorkalk trocken, kühl und vor Licht und Luft geschutzt zu lagern ist. Die Beimischung von Atzkalk erhoht die Haltbarkeit

b) Natriumhypochlorit, Chlorsoda, wird fur Bleichzwecke fast nur in Form seiner wässerigen Losung (Chlorlauge, Eau de Labarraque) in den Handel gebracht.

Über Einzelheiten s Chlorbleichlaugen ,

c) Aktivin, p-Toluolsulfochloraminnatrium. Uber Herstellung und Eigenschaften s. Bd **I**, 192.

Das Aktivin entwickelt rund 25% aktives Chlor nach der Gleichung.

$$CH_3\cdot C_6H_4\;SO_2\;NClNa + H_2O \rightarrow CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2 + NaCl + O$$

(FEIBELMANN, *Chem.-Ztg.* **1924**, 297 und 685)

Im Gegensatz zum Natriumhypochlorit muß aber die neutrale Losung des Aktivins bis nahe zum Sieden erwarmt werden. Siehe auch KRAIS, *Leipz. Monatschr. f Textilind.* **1923**, 224 und HEERMANN, *Melliands Textilber.* **1924**, 181.

Aktivin dient hauptsachlich als Stärkeaufschließungsmittel, ferner zum Keimtöten; zum Bleichen nur da, wo sein hoher Preis nicht im Wege steht.

d) Kaliumhypochlorit, Eau de Javelle — nach dem Ort Javelle bei Paris — kommt als Lösung in den Handel. Darstellungsweisen und Anwendung entsprechen ganz denen der Chlorsoda.

e) Magnesiumhypochlorit, Magnesiableichflüssigkeit, wird durch Umsetzung von Chlorkalk mit Magnesiumsulfat erhalten. Es soll angeblich schneller bleichen als Chlorkalk.

f) Aluminiumhypochlorit, Tonerdebleichflüssigkeit, wird aus Chlorkalk und Aluminiumsulfat gewonnen

g) Zinkhypochlorit, Zinkbleichflussigkeit, wird aus Chlorkalk und Zinksulfat dargestellt. *D. R. P.* 20177 von A. BREGEARD

Da das bleichende Prinzip jeweils die allen gemeinsame unterchlorige Säure ist, die damit verbundene salzbildende Basis dagegen eine ganz untergeordnete Rolle spielt, so läßt sich eine praktische Anwendung der zuletzt genannten Hypochlorite zu Bleichzwecken durch nichts begründen.

2. Peroxyde.

a) Bariumsuperoxyd, BaO_2. Über Herstellung und Eigenschaften s. Bd. **II**, 116.

Das technische BaO_2 enthält gewöhnlich noch Barythydrat, $Ba(OH)_2$, weshalb es vor seiner Verwendung zum Bleichen mit kaltem Wasser auszuwaschen ist.

Bariumsuperoxyd dient in großem Maßstabe zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd, aber auch direkt zum Bleichen von gewöhnlicher, besonders aber Tussahseide. Die zu bleichende Seide wird 1^h bei 30° in einem salzsauren Bade umgezogen, das 0,32 *g* HCl in 1 *l* enthält, abgewrungen und 1^h in einem mit 10% BaO_2 vom Gewicht der Tussah beschickten Bade bei 60° behandelt. Auch hier ist das bleichende Agens Wasserstoffsuperoxyd

b) Bariumsuperoxydhydrat, $BaO_2 \cdot H_2O$, entsteht durch Fällung von Wasserstoffsuperoxyd mit Barythydrat $Ba(OH)_2$[1], oder durch Einwirkung des letzteren auf BaO_2, *D. R. P.* 170 351 von *Merck*

Es ist zwar teurer als das vorige, eignet sich aber wegen der leichteren Zersetzlichkeit besser sowohl zum Bleichen als auch zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd.

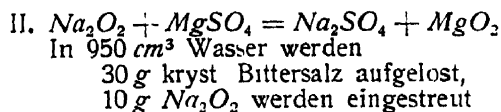
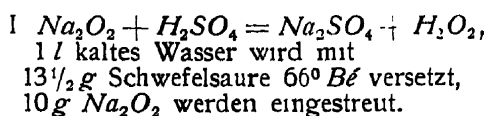
c) Natriumsuperoxyd, Na_2O_2. Über Herstellung und Eigenschaften s. Natriumverbindungen.

Es kommt als gelbliches Pulver mit durchschnittlich 95% Na_2O_2 auf den Markt und enthalt als Verunreinigungen Ätznatron, Soda und Spuren von Eisen, Tonerde sowie Sulfate, Chloride und Phosphate.

Der Gehalt an Na_2O_2 wird bestimmt, indem 0,2 *g* in 300 cm^3 gekühlte 10%ige Schwefelsaure eingetragen werden und das entstandene Wasserstoffsuperoxyd mit $n/_{10}$-Permanganatlosung titriert wird 1 cm^3 der letzteren entspricht 3,905 *mg* Na_2O_2 Diese analytische Methode liefert den praktisch zur Wirkung kommenden Sauerstoff, wahrend die gasvolumetrische nach LASKER (*Osterr Chemiker-Ztg.* **1906**, 9) den gesamten aktiven Sauerstoff angibt ohne Berucksichtigung der beim Losen unvermeidlichen Verluste

Natriumsuperoxyd ist ein sehr beliebtes Bleichmittel fur Seide, Wolle, Halbwolle, Halbseide, Chappe, Tussah, Stroh, Federn, Haare, Holz, Horn, Knochen, Elfenbein, Borsten, Schwamme u. a. Es läßt sich nicht unmittelbar verwenden, sondern dient immer erst zur Bereitung von Wasserstoffsuperoxyd oder Magnesiumsuperoxyd nach den folgenden beiden Gleichungen und Rezepten:

I $Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$,
1 *l* kaltes Wasser wird mit
13½ *g* Schwefelsaure 66° *Bé* versetzt,
10 *g* Na_2O_2 werden eingestreut.

II. $Na_2O_2 + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgO_2$
In 950 cm^3 Wasser werden
30 *g* kryst Bittersalz aufgelost,
10 *g* Na_2O_2 werden eingestreut

[1] Fein geriebenes BaO_2 wird in Salzsaure bis nahe zur Neutralisation eingetragen, filtriert, abgekuhlt und mit so viel Barytwasser versetzt, bis SiO_2 und verunreinigende Oxyde gerade ausgefallt sind. Von diesen wird abfiltriert und im Filtrat mit uberschussigem Barytwasser samtliches Bariumsuperoxydhydrat ausgefallt Dieses wird ausgewaschen und feucht aufbewahrt

Das erste Bad ist so zu beschicken, daß Schwefelsäure in geringem Überschuß bleibt, kurz vor dem Bleichen macht man durch geringen Zusatz von Ammoniak oder Wasserglas oder Natriumphosphat ganz schwach alkalisch

Das zweite Bad reagiert stark alkalisch und sollte nur für alkaliunempfindliche Ware ohne weiteres benutzt werden; sonst ist der starke Überschuß von Magnesia durch Hinzufügen von $12^1/_2$ *g* Schwefelsäure 66° *Bé* vorher abzustumpfen. Hierbei verschwindet die milchige Trübung durch ausgeschiedenes MgO_2 fast vollständig.

Nach vergleichenden Versuchen des Verfassers übt das zweite Bad eine bessere Bleichwirkung aus (*Leipz Monatschr. Textilind.* **1924**, 10).

Beim Einstreuen des Natriumsuperoxyds mittels der üblichen Blechschaufeln läßt sich nicht vermeiden, daß eine gewisse Menge Sauerstoff entweicht. Theoretisch sollten 100 Tl Na_2O_2 $43^1/_2$ Tl H_2O_2 geben Auf Grund des erwähnten Verlustes erhält man aber aus 100 Tl des technischen 95%igen Produktes nur 39, ja nach einigen Angaben nur 33 Tl H_2O_2 Diese Verluste sind auf die lokale Erhitzung zurückzuführen, wenn verhältnismäßig größere Mengen des Pulvers auf einmal mit dem Wasser in Berührung kommen

Na_2O_2 ist in vielen Waschpulvern enthalten, die unter Phantasienamen in den Handel gebracht werden und eine Mischung mit Seife u. a. darstellen

d) Magnesiumsuperoxyd, MgO_2. Herstellung s. Magnesiumverbindungen.

Außerdem entsteht MgO_2 vorübergehend nach dem auf S. 481 unter *c)* angeführten Bleichverfahren II mit Na_2O_2.

Es wird an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd in der Bleicherei benutzt, doch tritt diese Verwendungsweise des teuren Preises wegen zurück gegenüber der medizinischen, sowohl innerlich (zur Darmdesinfektion), als auch äußerlich als Wundsalbe.

e) Benzoylsuperoxyd, $C_6H_5\ CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, s d Bd. **II**, 285.

Weißes, fast geruchloses, wasserunlösliches Pulver löst sich in Ölen bei etwa 80°. Durch Abspaltung von Sauerstoff beim Erwärmen bleicht es Öle Für Cottonöl, Erdnußöl, Maisöl, Olivenöl, Senföl, Sesamöl u. a. genügen 0,1—0,2%, für Palmöl 0,4% *D R P* 214937 der VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKE A.-G. in Charlottenburg Wichtig ist auch seine Verwendung zum Bleichen von Mehl.

f) Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 Über Herstellung und Eigenschaften s. Wasserstoffsuperoxyd

Der Gehalt der Handelsware wird bestimmt, indem 2 *g* in mit 30 cm^3 Schwefelsäure (1 3) versetzter Lösung mit $^n/_{10}$-Permanganatlösung titriert werden 1 cm^3 $^n/_{10}$-Permanganat = 1,7 *mg* H_2O_2 = 0,8 *mg* *O* = 0,558 cm^3 *O* bei 0° und 760 *mm*

Enthält die Ware Oxalsäure, so wählt man den Weg der jodometrischen Bestimmung, indem 2 *g* in mit 20 cm^3 Schwefelsäure (1 3) und überschüssigem Jodkalium versetzter Lösung mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung nach 5—10' bis zum Verschwinden des Jods titriert werden.

Wasserstoffsuperoxydlösungen zersetzen sich in der Wärme, am Licht und bei Gegenwart von Alkalien sowie gewissen metallischen Katalysatoren Zinn macht nach WOLFFENSTEIN, *D R P* 206566, eine Ausnahme, auch Blei ist ziemlich inaktiv und wird daher gern zu den Heizschlangen für H_2O_2-Bäder verwandt Vgl P. LUTTRINGHAUS, *Farb Ztg* **1901**, 328 und **1902**, 165, auf solche katalytische Schäden führt P HEERMANN (*Chem.-Ztg* **1918**, 85) den „Sauerstofffraß" der Wäsche bei Verwendung superoxydhaltiger Waschmittel zurück

Wasserstoffsuperoxyd ist das allgemeine Bleichmitttel für tierische Fasern und Stoffe wie Federn, Elfenbein, Haare, Horn u. a Es ist bequemer zu handhaben als Na_2O_2 und wird von diesem nur da verdrängt, wo hohe Fracht den Preis verteuert

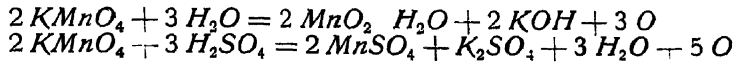
Zum Bleichen dient eine $^1/_2$—1%ige Lösung bei 40—100° Die Temperatur richtet sich nicht nur nach dem zu bleichenden Material, sondern auch nach dem Grade der Alkalität, die durch Ammoniak, Wasserglas, Natriumphosphat, Borax u s. w erzeugt wird. Je alkalischer, umso niedriger liegt die Zersetzungs- und demgemäß Bleichtemperatur für H_2O_2 Starke Bäder können wiederholt bis zur Erschöpfung benutzt werden Doch ist zum Zweck der Aufbewahrung anzusäuern und vor

Gebrauch wieder alkalisch zu machen Abb 184 zeigt eine Skizze für eine praktische Anordnung einer kleinen Bleichanlage mit Wasserstoffsuperoxyd nach KÖNIGSWARTER & EBELL.

3 Persalze.

a) Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, „Chamäleon". Über Herstellung und Eigenschaften s. Manganverbindungen.

2 *Mol.* Kaliumpermanganat geben in neutraler Lösung an oxydable Körper 3, in saurer Losung 5 Atome Sauerstoff ab gemäß folgenden Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2O = 2\,MnO_2\;H_2O + 2\,KOH + 3\,O$$
$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

Die zweite Gleichung liegt der Gehaltsbestimmung des aktiven Sauerstoffs zugrunde, indem 20 cm^3 n-Oxalsaurelosung mit 6 cm^3 *konz.* Schwefelsäure auf 60–70° erhitzt und mit einer Losung von 31,63 *g* des Pruflings in 1 *l* Wasser bis zur schwachen Rosafarbung titriert werden. Die verbrauchten Kubikzentimeter enthalten 0,16 *g* aktiven Sauerstoff, der fur die 20 cm^3 n-Oxalsaurelosung verbraucht wurde

Leider läßt sich nicht auch nach der zweiten Gleichung bleichen, da zur Verhütung der Abscheidung von Braunstein auf der Faser so viel Säure nötig ist, daß eine gleichzeitige Schwächung der Faser unausbleiblich erscheint. Besonders gilt dies nach Versuchen des Verfassers fur tierische Fasern Es muß daher unter Verzicht auf die beiden *O*-Atome nach Gleichung I gebleicht werden, indem der sich niederschlagende Braunstein später durch Bisulfit oder Wasserstoffsuperoxyd von der Ware wieder entfernt wird

Abb 184 Bleichanlage nach KONIGSWARTER & EBELL, Linden vor Hannover *a* Holzkasten, in welchen mittels Zementes Tonkessel *b* als Bleichgefaß eingesetzt ist und ein durchlochter Holzboden *c* mit Handhabe auf holzerne Stutze eingelegt wird; *d* bleiernes Dampfrohr zum Erwarmen des Bleichbades mittels Dampfes, *e* Thermometer zur Beobachtung der Temperatur des Bades, *f* Abflußstutzen des Bleichkessels, mit Gummipfropfen oder eingeschliffenem Hahn verschließbar, zum Ablassen des ausgenutzten Bleichbades dienend

Die schädliche Wirkung des nach Gleichung I auftretenden *KOH* wird durch Zugabe von 1 cm^3 Schwefelsäure zu dem gewohnlich 1 *g* $KMnO_4$ in 1 *l* enthaltenden Bade beseitigt. Nach einer anderen Vorschrift wird $MgSO_4$ zugesetzt, wodurch infolge Bildung von unloslichem *MgO* die Alkalitat verschwindet

Das in dem mit 10 cm^3 Bisulfitlosung, $NaHSO_3$, 40° *Bé*, und 3 cm^3 H_2SO_4 auf das Liter beschickten Bade gebildete Mangansulfat ($MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$) muß sorgfältig aus der gebleichten Ware ausgewaschen werden, soll diese nicht spater an der Luft vergilben

In der Detachur verwendet man gern statt Bisulfit eine essig- oder ameisensaure H_2O_2-Losung. Mit Ameisensaure z. B geht das MnO_2 nach folgender Gleichung in Losung

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2\,HCO_2H = Mn(HCO_2)_2 + 2\,H_2O + O_2$$

Doch ist nach Versuchen des Verfassers die vielverbreitete Meinung irrig, daß der so entwickelte Sauerstoff eine abermalige bleichende Wirkung ausuben würde

Kaliumpermanganat ist ein Bleichmittel von nahezu allgemeiner Anwendbarkeit Fur das Bleichen im großen ist es zu teuer. Auch greift es die Faser starker an als Hypochlorit (*Leipz. Monatsschr f. Textilind* **1923**, 263)

b) Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$ Uber Darstellung und Eigenschaften s Kaliumverbindungen Die Losung entwickelt beim Erwarmen Sauerstoff

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

c) Magnesiumperborat. Die Darstellung geschieht nach dem *D R P* 165279 der *Scheideanstalt* sowie nach *D. R P* 278868 und 282226 von HENKELL & CO Es ist

ein weißer amorpher Körper und als Enka V im Handel. Es enthält 10—11 % aktiven Sauerstoff, den es aber erst bei Temperaturen uber 50° abgibt. Für gewöhnliche Bleichzwecke ist es zu teuer Bleichverfahren gibt das *D. R P* 250341 von KIRCHHOFF & NEIRATH.

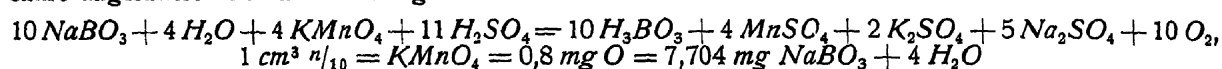
d) Natriumperborat, $NaBO_3 + 4H_2O$.

Über die Herstellung und Eigenschaften s. Seite 561.

Das Natriumperborat wird als weißes grobkrystallinisches Pulver in den Handel gebracht, z. B von den CHEMISCHEN WERKEN KIRCHHOFF & NEIRATH, Berlin, unter dem Namen Enka IV. Es löst sich in 40 Tl. Wasser und zerfallt dann nach und nach, schneller beim Erwärmen auf über 35°, in Natriummetaborat und Wasserstoffsuperoxyd[1], so daß sich seine Losung einer solchen von H_2O_2 gleichwertig verhält.

Trotzdem ist es dem Wasserstoffsuperoxyd durch seine große Haltbarkeit in fester Form überlegen, und dem Natriumsuperoxyd gegenüber hat es den Vorzug, weder hygroskopisch noch feuergefährlich zu sein. 1 Tl. $NaBO_3 + 4H_2O$ entspricht $7^1/_2$ Tl. 3 %igem H_2O_2 und 0,53 Tl 95 %igem Na_2O_2. Enka IV enthält 10,4 % aktiven Sauerstoff.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird ermittelt, indem 0,2 *g* in Wasser gelost, mit Schwefelsaure angesauert und mit Permanganat titriert werden·

$$10\,NaBO_3 + 4\,H_2O + 4\,KMnO_4 + 11\,H_2SO_4 = 10\,H_3BO_3 + 4\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 10\,O_2,$$
$$1\,cm^3\ {}^n/_{10} = KMnO_4 = 0{,}8\,mg\,O = 7{,}704\,mg\,NaBO_3 + 4\,H_2O$$

Bei Gegenwart oxydabler Stoffe mißt man den aktiven Sauerstoff volumetrisch mittels MnO_2 (BOSSHARD und ZWICKY, *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 1153).

Natriumperborat kann für sich überall an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen verwandt werden, wo es der Preis gestattet[2]. Besonders beliebt ist es zum Bleichen der Hauswäsche[3]. Man verwendet 0,2% und kocht $^1/_2$ Stunde. Aber auch in Mischung mit Seife in Form der Waschpulver hat es sich gut eingeführt, z. B. als Clarax, Ozonit[4], Persil[5], Sapozon[6]. Die Anwendung in der Detachur ist beschrieben (Deutsche Farberzeitung **1911**, 927)

e) Perborax $Na_2B_4O_8 + 10H_2O$

Dieses von JAUBERT nach dem *F P* 336062 dargestellte Erzeugnis hat nur 4,17% aktiven Sauerstoff und hat, abgesehen von seiner besseren Loslichkeit — 1 Tl in 17 Tl Wasser —, keine Vorzuge vor dem vorhergehenden Vgl S 567

f) Natriumpercarbonat, Na_2CO_4 Die Darstellung s Natriumverbindungen Der hohe Preis hindert eine allgemeine Anwendung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd, das daraus nach folgender Gleichung entsteht

$$Na_2CO_4 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2O_2$$

Ahnliches gilt von dem Kaliumpercarbonat, $K_2C_2O_6$, das hauptsächlich in der Photographie als Fixiersalzzerstorer, weniger dagegen zum Bleichen von seidenen Stoffen gebraucht wird Über Herstellung und Eigenschaften s. Kaliumverbindungen

4. Ozon O_3.

Die Ozonbleiche ist als Ersatz der Rasenbleiche gedacht, daher in erster Linie fur Leinen, seltener fur Baumwolle, doch ist ihre Anwendung durch den hohen Preis der Anlage beschränkt.

Ozon ist wohl das energischste Bleichmittel, $O_3 = O_2 + O$. Uber seine Gewinnung und Eigenschaften s. Ozon Für Bleichzwecke wird nicht reines Ozon,

---

[1] Das *D R P* 250262 der BERLINER CHEMISCHEN FABRIK G m b H verlangsamt den durch Katalysatoren ($MnCl_2$ z B) verursachten Zerfall, indem es den Zusatz von Borax vorsieht

[2] Besondere Bleichmethoden mit Perborat sind enthalten in den *D R P* 218760, CHEM FABR GRUNAU LANDSHOFF & MEYER A-G, 226090, SARASON, Hirschgarten bei Berlin, und 249325, CHEM WERKE vorm Dr H BYK, Charlottenburg

[3] KIRCHHOFF & NEIRATH bringen fur diesen Zweck ein besonderes, wahrscheinlich sodahaltiges Erzeugnis als „Enka VI" auf den Markt

[4] W STERNBERG, Chem Fabrik, Hamburg — [5] HENKEL & CO, Dusseldorf — [6] P HARTMANN, Heidenheim

sondern ozonisierte Luft verwendet, die in weiß angestrichene „Ozonkammern" geleitet wird und hier etwa 7h auf die mit verdunnter Saure (*D. R. P.* 77117, SIEMENS & HALSKE und OTTO KEFERSTEIN) oder Terpentinöl (*D. R. P.* 78839, SIEMENS & HALSKE und OTTO KEFERSTEIN) vorbehandelte, noch feuchte Ware einwirkt. 1 Tag Ozonbleiche soll 3 Tagen Rasenbleiche im Sommer und 14 Tagen im Winter entsprechen. Auf 100 *kg* Leinengarn sollen 40 *g* Ozon verbraucht werden. Eine Ozonkammer für Gewebe ist in dem *D. R P.* 228 985 der *AEG* beschrieben. Uber die Einwirkung von Ozon auf die Textilfasern s CH. DORÉE, Soc. of dyers and col. **1913**, 205 und P HEERMANN, *Leipz Monatsh f Textilind.* **1923**, 33.

5. Rasenbleiche.

Diese älteste Bleichmethode hat sich immer noch in der Hauswäscherei und in der Industrie für den besonderen Zweck der Leinenbleicherei (vgl. Flachs) erhalten. Das Gespinst wird auf dem Rasen ausgebreitet und öfter mit Wasser besprengt Durch die Verdunstung des Wassers und unter der Einwirkung des Sonnenlichtes sollen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Die Annahme von GARDENER (*Leipz Färberztg* **1906**, 427), daß die Radioaktivität des Bodens von besonders günstigem Einflusse sei, dürfte wohl kaum einer näheren Prüfung stand halten. Die wichtigsten Elemente einer erfolgreichen Rasenbleiche sind zweifellos staub- und rußfreie Luft und reines, besonders eisenfreies Wasser. Von Vorteil ist auch häufige Nebelbildung, wie z. B. in Irland. Die Erfahrung lehrt, daß die Morgensonne im Verein mit dem aus den nächtlichen Nebeln niedergeschlagenen Tau am besten bleicht.

Nachteile der Rasenbleiche sind viel Handarbeit, bedingt durch das Umlegen der Gespinste, der Bedarf großer Wiesenflächen und die Abhängigkeit vom Wetter.

II. Reduzierende Bleichmittel

1. Schwefeldioxyd SO_2.

Uber Gewinnung und Eigenschaften s. Schwefeldioxyd. Es kommt entweder in Stahlzylindern[1] bis zu 100 *kg* Inhalt oder als wässerige Losung von 4—5° *Bé* (5—6% SO_2) unter dem Namen „Schwefelwasser" in den Handel. Die wasserige Lösung oxydiert sich an der Luft zu Schwefelsaure und verliert daher an Wirksamkeit.

Der SO_2-Gehalt wird bestimmt, indem 100 *g* der wasserigen Losung zu 1 *l* verdunnt werden und 50 cm^3 $n/_{10}$-Jodlosung damit titriert werden Die verbrauchten Kubikzentimeter enthalten 0,16 *g* SO_2, denen die 50 cm^3 Jodlosung entsprachen

Die schweflige Säure wird gebraucht zum Bleichen von Wolle, Seide, Federn, Leim, Papier, besonders aber ist sie ein ausgezeichnetes Putzmittel fur Obstflecke, die durch Kirschen, Heidelbeeren, Rotwein u s. w hervorgerufen wurden Die Ware wird in die Schwefelkammer gehangt, 5—7% Schwefel vom Gewicht der Ware entzündet, die Turen geschlossen und uber Nacht das Ganze sich selbst überlassen Am anderen Morgen wird das uberschussige Gas durch einen Ventilator abgesaugt die Ware herausgenommen und gründlich gespult.

Die bleichende Wirkung der schwefligen Säure beruht auf ihrer Anlagerung an die Farbstoffmolekel, die entstehende farblose Verbindung läßt sich in den meisten Fällen auswaschen, bleibt oft aber auch, z B. bei dem gelben Naturfarbstoff der Wolle, zurück Im letzteren Falle tritt dann durch die oxydierende Wirkung der Luft bald ein Zerfall jener Leukoverbindung in Schwefelsäure und Farbstoff ein, der dadurch, wenn auch nicht in der gleichen Stärke, wieder zum Vorschein kommt (HARPF, Bleichstoffe, *Farb. Ztg.* **1905**, 91).

2. Natriumbisulfit $NaHSO_3$

Dieses Bleichmittel wird dem vorigen, mit dem es gleiche Verwendung findet, vorgezogen wegen seiner bequemeren Verfrachtung und Handhabung Durch

[1] Die Stahlzylinder haben bei gewohnlicher Temperatur nur einen Druck von 3 *Atm* auszuhalten, werden aber jahrlich auf 30 *Atm* Druckbelastung gepruft

Einleiten von SO_2 in Sodalosung von $21^1/_2{}^0$ *Bé* erhält man Natriumbisulfitlosung von 38–40° *Bé*

Die meist durch Spuren Eisen gelblich gefärbte Flüssigkeit enthält 24–25% SO_2 (Bisulfit A und B, ersteres freie SO_2, letzteres bis 1% Na_2SO_3 enthaltend). „Bisulfit fest" und „Bisulfit in Pulver" enthalten 60–62% SO_2, ersteres eine feuchte Krystallmasse, letzteres ein trockenes, sandiges Pulver.

3 Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$

Die Herstellung von Losungen des Natriumhydrosulfites, die früher dem Verbraucher selbst oblag, geschieht durch Reduktion von Bisulfiten mit nascierendem Wasserstoff. Heute wird das feste Salz in haltbarer Form technisch hergestellt. Näheres hierüber s. unter Hydrosulfit.

Blankit ist eine besonders reine Handelsmarke, *D. R. P* 171991 der *BASF*, die mit großem Erfolge zum Bleichen von Wolle, Bettfedern, Stroh, Leder, Holzbast u. s w. verwendet wird, sie enthält etwas Soda; die Marke I, besonders für Woll- und Strohbleicherei, enthält etwas Natriumpyrophosphat Man verwendet 1 *g* für 1 *l* Bad bei 40–45° und läßt am besten über Nacht liegen. Am anderen Morgen wird gespült, mit 2 cm^3 Schwefelsäure auf 1 *l* abgesäuert und wieder gespult. Besonders schön wird das Weiß, wenn der Hydrosulfitbleiche eine solche mit Sauerstoff (Wasserstoffsuperoxyd, Na_2O_2 oder Perborat) vorhergeht. Beltzer (*Färb. Ztg* **1911**, 277) hat hiernach ein Verfahren zum Bleichen von Tussah ausgearbeitet (s. unter Tussah). Auch Hypochloritbleiche kann vorteilhaft (bei Pflanzenfasern) vorhergehen (*BASF*; Ristenpart, *Leipz Monatsschr. f Textilind.* **1925**, 20).

Ein anderes Erzeugnis der *BASF* ist „Burmol", das besonders in der Fleckenputzerei, zum Bleichen von Flanellwäsche und zum Abziehen gefärbter Stoffe u s. w. gebraucht wird. Man verwendet hierfür eine kalte 2–3%ige Lösung und treibt langsam zum Kochen, oder man benutzt 8–10%ige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Flecken, herruhrend von Schweiß, Obst, Rost u. s. w, werden entfernt durch Verreiben mit einer Messerspitze Burmol und darauffolgendes gründliches Spulen

In alkalischer Lösung halt sich Hydrosulfit einige Zeit, in neutraler und saurer verfallt es bald der Oxydation, besonders beim Erwarmen auf 45°, unter Schwefelabscheidung. Es ist trocken aufzubewahren. „Palatinit" *I. G.* ist zinkstaubhaltiges Hydrosulfit, es ist in Losung beständiger und eignet sich daher besonders fur Bäder, die laufend gebraucht werden.

Der Wunsch nach einer dauernd haltbaren Hydrosulfitverbindung fuhrte zur Erfindung des

Formaldehyd-Hydrosulfits, Formaldehydnatriumsulfoxylat

$$NaHSO_2 \cdot CH_2O + 2\,H_2O,$$

das unter den Bezeichnungen Rongalit C, Hydrosulfit NF, Hyraldit A (*I. G.*) in den Handel kommt[1] Es dient im Atzdruck. Die W-Marken (fur Wolle) enthalten *ZnO* als weißes Pigment, *D. R P* 166783 (*Cassella*) Marken von erhohter Ätzwirkung enthalten Katalysatoren, oder sie sind Anilin- (*D. R. P.* 188837, 192243 und 197929) (*Ciba*) oder Xylidinformaldehydhydrosulfit (Rodogen, *M L B*) Die X-Marken enthalten Lithopone als Pigment

Decrolin AZ (*I G*) ist eine basische Zinkhydrosulfitformaldehydverbindung, ein unlösliches weißes Pulver, das zum Bleichen von Leim und zum Abziehen gefärbter Gespinste verwendet wird. Ahnlich zusammengesetzt ist das neutrale, $1^1/_2$ so starke Decrolin loslich konzentriert Die Decroline, dargestellt nach *D. R. P* 165807, werden ebenfalls zum Abziehen und besonders zum Bleichen von Cocos empfohlen. Man zieht z. B gefarbte Wolle mit 2–5% Decrolin und $1^1/_2$–$2^1/_2$% Ameisensäure 80%ig ab, indem man bei 50° eingeht, auf 80° erhitzt, $^1/_4$–$^1/_2$'' bei

[1] Das entsprechende Aceton-Hydrosulfit beschreibt das *D R P* 162875 (*M L B*)

dieser Temperatur läßt, dann zum Kochen treibt und schließlich spült, man bleicht Cocos, indem man in ein Bad aus 4 cm^3 Salzsäure, 30%ig, und $2^1/_4$ *g* Decrolin auf 1 *l* einlegt.

Die Formaldehydverbindungen zersetzen sich erst nahe bei Kochhitze oder beim Dämpfen oder beim Ansäuern der wässerigen Losung und üben erst dann ihre reduzierende Wirkung aus. Sie sind, besonders nach langerem Lagern, durch ihren widerwartigen Geruch gekennzeichnet

Die Gehaltsbestimmung beruht auf der Reduktion von Indigo. 1 *g* $Na_2S_2O_4$ reduziert 1,505, 1 *g* $NaHSO_2 \cdot CH_2O + 2H_2O$ 1,705 *g* Indigo chemisch rein. Abhandlung der *BASF:* Indigo rein S. 14; *Zeitschr f g Textilind* **1912**, 1142; s. auch E BOSSHARD und W. GROB, Methoden zur Analyse von Hydrosulfit, *Chem-Ztg.* **1913**, 423 und 437.

III. Adsorbierende Bleichmittel.

Die große Klasse der hierhergehorigen Korper würde man besser als Entfarbungsmittel bezeichnen, da sie den Farbstoff nicht chemisch verändern, sondern nur physikalisch auf Grund ihrer starken Oberflächenanziehung wegnehmen (adsorbieren). Sie haben kolloiden Charakter und besitzen demgemäß eine große Oberfläche. Wichtige hierhergehörige Substanzen sind die Bleicherden (s. Bd. **II**, 476) (Fullererde), ein Aluminium-Magnesiumhydrosilicat. Sie kommen sowohl als Korn als auch als Pulver von verschiedener Feinheit in den Handel und dienen zum Bleichen vegetabilischer und mineralischer Öle und Fette (s d.).

Zu erwähnen wäre hier auch die Holzkohle, die aktive Kohle und die durch Erhitzen tierischer Substanzen unter Luftabschluß erhaltene Tierkohle mit ihren Unterarten, der Blutkohle und der Knochenkohle; letztere spielt noch in der Zuckerraffination eine große Rolle. Über Herstellung dieser Entfärbungsmittel s Kohlenstoff Bleichwirkung von Bleicherden auf Ole *Ztschr angew. Chem.* **1927**, 329, 409.

B. Bleichung verschiedener Stoffe.

Mit Hilfe der beschriebenen Bleichmittel wird in [einer dem betreffenden Stoffe angepaßten Weise gebleicht Die Natur des zu bleichenden Stoffes ist ausschlaggebend für die Wahl des Bleichmittels, je nachdem oxydierend oder reduzierend, sauer oder alkalisch gebleicht werden darf. Es mogen nun im folgenden einzelne Stoffe] unter Angabe der einzuschlagenden Bleichmethode besprochen werden[1]

1. Badeschwämme. Nach GAWALOWSKI reinigt man die Schwämme durch Einlegen in lauwarme, dünne Sodalosung, wäscht sie nach einiger Zeit gut aus, säuert zuletzt mit 6fach verdünnter Schwefelsaure ab und geht auf 10%ige Calciumsulfitlosung Nach vollzogener Bleichung ist grundlich zu spülen.

KONIGSWARTER & EBELL, Chemische Fabrik, Linden vor Hannover, schlagen Wasserstoffsuperoxydbleiche vor Zunachst werden die Schwamme 12–24^h in Salzsäure (5 Tl 21^0 *Bé* auf 100 Tl Wasser) eingelegt, um kohlensauren Kalk und Eisenoxyd zu entfernen. Stockrote Schwamme werden in 4fach verstärkte Salzsäure eingelegt. Nach gründlichem Spulen werden die Schwamme etwa 48^h in Wasserstoffsuperoxyd, dem $22^1/_2$ *g* Salmiakgeist von 0,935 *spez Gew.* auf 1 *l* beigemischt sind, bei 20^0 gebleicht Die wahrend des Bleichens ofter bewegten Schwämme werden schließlich gut ausgedruckt und möglichst am Sonnenlicht getrocknet

Nach einer dritten Vorschrift werden die rohen Schwämme zunächst durch anhaltendes Klopfen vom anhaftenden Sande befreit, darauf mehrmals in lauwarmem

[1] Die folgenden Vorschriften sind zum Teile dem chemisch-technischen Rezepttaschenbuch von DR MAX VON WALDHEIM, Hartlebens Verlag, Wien, und dem Buche „Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit" von Prof MAX BOTTLER, Ziemsens Verlag, Wittenberg, entnommen, zum Teil verdanke ich sie den Privatmitteilungen der betreffenden Firmen.

Wasser geknetet, bis dieses rein abläuft, und etwa $^1/_4{}^h$ in Kaliumpermanganatlösung, $15^1/_2 g$ in $1 l$, eingelegt. Nun wird abgepreßt und in einem $13^1/_2 g$ Salzsäure und $6^3/_4 g$ Oxalsäure in $1 l$ enthaltenden Bade der Braunstein gelöst, gut gespült, getrocknet, in eine Mischung von 1 Tl. Milch und 3 Tl. Wasser gelegt und wieder getrocknet (BERSCH, Chemisch-technisches Lexikon, 2. Aufl., 680).

2. *Darmsaiten.* KONIGSWARTER & EBELL geben folgende Vorschrift: Zunächst werden alle Unreinigkeiten, insbesondere fettige Bestandteile, abgeseift. Die Seife ist durch gutes Spülen mit weichem Wasser gründlich zu entfernen. Darauf bleicht man entweder in dem auf S. 482 beschriebenen Wasserstoffsuperoxydbade bei 34°, wäscht zum Schluß mit weichem Wasser und trocknet an der Luft, oder man ahmt die Rasenbleiche nach, indem man Wasserstoffsuperoxyd schwach ammoniakalisch macht, so daß rotes Lackmuspapier eben gebläut wird, und hängt die mit diesem Bade getränkten und dann ausgedrückten Darmsaiten zum langsamen Trocknen in bewegter Luft auf. Nötigenfalls wird die zweite Methode 1—2mal wiederholt.

3. *Elfenbein.* Nach Angaben von R. LÜDERS wird Elfenbein $^1/_2{}^h$ in eine etwa 0,4%ige Lösung von Kaliumpermanganat eingelegt, gespült und nach Entfernung des Braunsteins durch 10%ige Oxalsäurelösung wieder gespült. Je nach dem erforderlichen Bleichgrade wird das Verfahren 1- oder 2mal wiederholt. Schließlich legt man das Elfenbein in eine heiße mit Kleie versetzte Kalkmilch, reibt nach einiger Zeit mit trockenem Sägemehl ab und trocknet im Sonnenlicht nach.

Dagegen empfehlen KONIGSWARTER & EBELL neutrale Wasserstoffsuperoxydbleiche, da Elfenbein sowohl durch saure als auch alkalische Flüssigkeiten angegriffen werde. Das Elfenbein wird in eine Wasserstoffsuperoxydlösung eingelegt, die mit Ammoniak nur so weit abgestumpft wurde, daß rotes Lackmuspapier noch nicht angebläut wird, und bei 30—34° 24^h darin gelassen. Es folgt ein zweites Bleichbad von gleicher Zusammensetzung. Nachdem die Ware 12^h bei 20° hierin verweilt hat, wird sie langsam und möglichst im Sonnenlicht getrocknet.

Nach CLOEZ legt man Elfenbein in eine mit Terpentinol gefüllte Glaswanne und setzt es 3—4 Tage dem Sonnenlichte aus Oder man behandelt es mit einer Mischung von 1 Tl. Terpentinöl und 3 Tl. Alkohol.

Nach BORNTRÄGER wird durch Schütteln mit Äther oder Benzin ein ätherisches Wasserstoffsuperoxyd von bis zu 50 *Vol-%* hergestellt; H_2O_2 geht in den Äther bzw. Benzin über. Mit dieser ätherischen, im Scheidetrichter abgetrennten Lösung von H_2O_2 behandelt man das Elfenbein, wobei gleichzeitig das Fett herausgelost und das Elfenbein gebleicht wird Das Verfahren ist teuer.

4. *Faserstoffe.* Fur die pflanzlichen Gespinstfasern und Papier beherrscht die Chlorbleiche das Feld. Von anderen oxydierenden Bleichmitteln spielen Natriumsuperoxyd, Permanganat und Perborat eine bescheidene Rolle, reduzierende Bleichmittel sind wirkungslos. Die praktische Ausfuhrung ist unter den betreffenden Gespinstfasern (Baumwolle, s. Bd. **II**, 135) und Papier beschrieben.

Fur die tierischen Gespinstfasern sind die reduzierenden Bleichmittel ausschlaggebend, ferner die Sauerstoffbleichen mit Wasserstoffsuperoxyd, Perborat, während die Chlorbleiche infolge eintretender Chlorung vollig versagt Die Ausführungen im einzelnen sind unter den betreffenden Artikeln zu finden.

5. *Federn.* *a)* Waschen Zunachst müssen die Federn von etwaigem Fettgehalt, Staub u dgl. befreit werden Entweder werden sie 2mal in Petroleumbenzin gebadet; sie werden während 3—4^h von Zeit zu Zeit bewegt, ohne die Fiederung zu verwirren, und schließlich bei maßiger Warme an der Luft getrocknet, oder sie werden (u. zw besonders getragene, verworrene Federn) in lauwarmem Wasser eingeweicht, auf einer glatten Unterlage ausgebreitet, mittels eines leinenen Bausches mit einer kalten $2^1/_2$%igen Talgseifenlosung gewaschen, in lauwarmem Wasser gespult, leicht abgedrückt und zwischen reinen Leinen ausgebreitet; sind

die Federn nahezu trocken, so werden sie durch Streichen uber die scharfe Seite eines Messers gekräuselt und vollends an warmer Luft getrocknet.

b) Bleichen Die Bleichung kann mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd vorgenommen werden:

Nach KONIGSWARTER & EBELL werden für 5 *kg* Federn 20 *l* Wasserstoffsuperoxyd mit Salmiakgeist schwach alkalisch gemacht, die gewaschenen Federn etwa 24^h eingelegt und bei 35—40° öfter bewegt

375 *g* Bittersalz werden in 25 *l* kalten Wassers gelöst, 175 *g* Natriumsuperoxyd eingerührt, die Federn etwa 24^h in dem kalten Bade liegen gelassen und ofter bewegt. Die gebleichten Federn werden mit Wasser gespült und 1 bis 2^h in eine $^1/_4$%ige Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure eingelegt. Zum Schluß wird wieder gespült. Das Bleichen hat in Holz- oder Tongefäßen zu erfolgen. Berührung mit Metallen ist zu vermeiden.

c) Das Trocknen der Federn geschieht am besten in der Weise, daß nach dem Spülen in Wasser ein Bad von Alkohol gegeben und dann in warmer Luft aufgehängt wird. Zum Schluß wird über einer Messerschneide gekräuselt.

6. Felle. *a)* Waschen und Vorbehandlung. Dem Bleichen muß eine Vorbehandlung vorangehen. Schaffelldecken werden zunächst gewaschen, geschleudert und mit Alaun, Kochsalz, Soda und Seifenlösung gegerbt. Dann werden sie auf Holzrahmen gespannt und gestreckt.

b) Bleichen. Zum Bleichen kann man sich des Wasserstoffsuperoxyds bedienen, wie unter „Haare" beschrieben, oder man legt bei 30° in eine 1%ige Permanganatlösung, der man eine Bisulfitlösung von 2—3° *Bé* folgen läßt (F. BELTZER, Rev. génér. mat col. XI, 321, 388; XII, 20; *Färb. Ztg.* **1908**, 307). Drittens kann man auch erst mit Wasserstoffsuperoxyd und im Anschluß daran mit Kaliumpermanganat bleichen. Die Felle sollen nicht zu lange in den Flussigkeiten verweilen. Zum Schluß wird mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und gründlich gespült.

Am schonendsten ist die Rasenbleiche, die aber auch nicht bis zur Fäulnis der Haut getrieben werden darf Auch das Bleichen in der Schwefelkammer ist empfohlen worden. Doch dürfte sich nach keiner der beschriebenen Methoden ein volles Weiß erzielen lassen. Man greift daher vielfach zu der Unsitte der Bleisalzimprägnierung.

7. Fette, Öle. Chlor-, Ozon-, Sonnen- und Permanganatbleiche werden kaum mehr angewendet. Wichtig ist die adsorbierende Bleichung mit Silicaten, ev gemischt mit Entfärbungskohle Namentlich die Bleicherden, die dem auf 60—80° erwärmten Ole beigemischt werden. Man laßt dann durch eine Filterpresse gehen. Uber die nähere Ausführung sowie uber die Anwendung besonderer Bleichverfahren s. Abschnitt Fette und Ole, ferner NEUMANN und KOBER, *Ztschr. angew Chem* **1927**, 337

Hier sei noch erwahnt das von A. METZ und PH CLARKSON aufgefundene Hydrosulfitbleichverfahren (*Rev Chim. ind* und Bayr Ind u Gewerbeblatt 1907). Man rührt z B 100 Tl. Maisol in einer Losung von $7^1/_2$ Tl Hydrosulfit in 300 Tl Wasser 10^h im geschlossenen Gefaß um und läßt absitzen, oder 100 Tl. Leinol mit 10 Tl Hydrosulfit in 200 Tl Wasser, oder 100 Tl. Samenöl mit 5 Tl. Hydrosulfit NF, in 300 Tl. Wasser gelost bei 70° C.

Hierher gehort auch das Verfahren mit Benzoylsuperoxyd, das den Vorteil der Löslichkeit in Fetten und Olen bietet

8. Haare, Borsten. *a)* Waschen. Dem Bleichen muß ein gründliches Waschen bzw. Entfetten mit warmer neutraler Seife oder Ammoniak vorangehen Man kann zu diesem Zwecke die Haare auch mehrere Stunden in ein 40° warmes, 1—2 *g* Krystallsoda enthaltendes Bad einlegen.

b) Bleichen. Darnach wird gespült und mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht, das den Glanz und die Haltbarkeit des Haares am wenigsten schädigt Man legt

die Haare in einem hölzernen, irdenen oder glasernen Gefäß in schwach ammoniakalisch gemachtes Wasserstoffsuperoxyd bei 20° für 24–48^h. Man bewegt ab und zu, sorgt aber im ubrigen durch Beschweren mit einem Holzdeckel, daß die Haare immer von der Flüssigkeit bedeckt sind Man setzt das Bleichen auf frischen Bädern fort, bis die gewunschte Wirkung eingetreten ist. Dabei überzeugt man sich immer davon, daß das Bad auch schwach ammoniakalisch ist, und stellt notigenfalls durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak die alkalische Reaktion wieder her. Am besten geschieht dies jeweils am Morgen, während des Nachts die Bäder nicht zu scharf stehen sollen Schließlich werden die Haare abgedrückt, 2mal in reinem Wasser gespult und $^1/_4{}^h$ in Essigsäure, 10 *g* 50%ige Essigsäure in 1 *l* Wasser, eingelegt. Darnach werden sie gespült und an der Luft getrocknet. S. auch *E. P* 268 325 von G. ADOLPH und A. PIETSCH, wo neben Wasserstoffsuperoxyd noch Perverbindungen wie Benzoylsuperoxyd oder Ammoniumpersulfat empfohlen werden

c) Manchmal werden die Haare noch Nachbehandlungen vor dem Trocknen unterworfen. So taucht man sie in eine alkoholische Lösung von etwas Glycerin und Ol, um sie geschmeidig zu machen. Oder man deckt den zurückgebliebenen gelblichen Stich durch Anfärben der alkoholischen Lösung mit etwas Spritblau

Die einzelnen Haarsorten bleichen sich verschieden, je nach der Art der in ihnen enthaltenen Farbstoffe. Ein volles Weiß wird sich nur in den seltensten Fallen erzielen lassen. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd läßt sich selbstverstandlich auch Natriumsuperoxyd oder Perborat verwenden unter Berücksichtigung des auf S 481 und 484 Gesagten. Vor anderen Bleichmethoden aber ist zu warnen, da sie meist eine Schwächung des Haares im Gefolge haben (*Ztschr f. ges. Textil-ind.* **1913**, 1011)

Das lebende Haar laßt sich nur blondieren, d. h. es wird, nachdem es durch Waschen gut entfettet ist, mit der ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlosung befeuchtet und antrocknen gelassen Dies wird so lange wiederholt, bis das gewunschte Goldblond erreicht ist Die Firma KONIGSWARTER & EBELL bringt für diesen Zweck ein besonders geeignetes Wasserstoffsuperoxyd auf den Markt

9. Hausenblase. Diese feinste Art des Fischleims, die gewaschene und getrocknete innere Haut der Schwimmblase vom Hausen oder Stör, wird nach der unter Leim weiter unten angegebenen Methode gebleicht.

10. Holz. Die in den Zellen abgelagerten Farb- und Extraktivstoffe lassen sich nach den beiden folgenden Methoden beseitigen·

Nach KONIGSWARTER & EBELL wird 1 *l* kaufliches Wasserstoffsuperoxyd mit 20 *g* Salmiakgeist vom *spez. Gew* 0,91 ammoniakalisch gemacht und das Holz, sei es als Platte oder als Ornament, bei 17–20° hineingelegt Von 10 zu 10^h werden 5 *g* Salmiakgeist nachgegeben und gut vermischt. Nach 3–5 Tagen nimmt man heraus und trocknet bei gewohnlicher Temperatur.

Das gebleichte Holz erhalt zugleich hohe Resonanzkraft und eignet sich außerdem zum Impragnieren mit Fetten, Lacken und Firnissen

Dunkle Holzer bleicht man nach VON WALDHEIM folgendermaßen Man bereitet sich eine Chloralkalilosung durch Einruhren von 60 *g* Chlorkalk in eine Losung von 30 *g* Soda und 25 *g* Pottasche in 1 *l* Wasser, laßt absitzen und hebert die klare Losung ab Man legt das Holz fur $^1/_2$–1^h in die klare Bleichlauge ein, oder man streicht letztere mit einem Schwamme auf und spult schließlich

11. Horn läßt sich nach den fur Darmsaiten oder nach der von BORNTRAGER fur Elfenbein angegebenen Methode bleichen (S 488).

12. Knochen, Schadel Knochen lassen sich mit Terpentinol oder mit Wasserstoffsuperoxyd bleichen.

1 *kg* Terpentinöl wird mit 20 *l* Wasser geschuttelt, die Knochen 8 Tage lang in diese Emulsion eingelegt und auf in Rahmen eingespannten Netzen taglich damit übergossen Die Bleichung findet unter der Einwirkung von Licht und Luft statt. Nach einem anderen Verfahren werden die gut ausgekochten Knochen mit Ter-

pentinöl übergossen und 10^h stehengelassen Darnach wird herausgenommen, mit grüner Schmierseifenlösung gekocht, gewaschen und auf Brettern an der Luft getrocknet (BERSCH, Chemisch-technisches Lexikon. S 385).

Die Wasserstoffsuperoxydbleiche ist dieselbe wie für Elfenbein, von KÖNIGSWARTER & EBELL empfohlen (S 488). Nur müssen die Knochen vorher von Fett und anhängenden Fleischteilen befreit werden unter Zuhilfenahme von Sodawasser oder Benzin Auch die BORNTRÄGERsche Methode (S. 488) kann angewendet werden

13. Leder. *a)* Waschen. Zunächst müssen Tannin und Fett entfernt werden, indem man 1^h mit Benzin bei 40° digeriert Das Benzin wird abgegossen und, soweit es noch anhaftet, durch Erwärmen im Wasserbade verdunstet. Statt mit Benzin kann auch mit Seifenlösung gewaschen werden.

b) Bleichen. Man legt in eine Lösung von schwefliger Säure ein und erhält ein hellrosaweißes Produkt, das nach dem Spülen vorsichtig getrocknet wird Die schweflige Säure kann auch durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzt werden, u. zw. nach den für Darmsaiten, S. 488, angegebenen Verfahren.

Von dem Charakter der Gerbung hängt es ab, ob und inwieweit eine Bleichung des Leders erzielt werden kann Es sei deshalb auf den Beitrag Gerberei verwiesen. Sämisch- und glacégare Leder können durch Natur- oder Kunstbleiche durch Kaliumpermanganat unter Nachbehandlung mit schwefliger Säure oder durch Wasserstoffsuperoxyd zu einem vollen Weiß gebracht werden. Die Farbe des lohgaren Leders ist wesentlich durch die Art des benutzten Gerbmittels bedingt, zumal dieses unter dem Einfluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit stark nachdunkelt. Aus diesem Grunde ist für lohgares Leder die Rasenbleiche nicht angezeigt. Eine Aufhellung des Farbtons läßt sich aber vielfach durch Behandeln mit schwefliger Säure oder durch vorsichtige Behandlung mit Hypochloriten erreichen

14. Leim wird nach altem Verfahren durch Einleiten von SO_2 in die angewärmte Brühe, neuerdings auch mit Decrolin AZ, gebleicht Das Natriumsalz, Rongalit, eignet sich nicht, da bei Anwesenheit von Metallsalzen zu leicht Zersetzung des Bleichmittels unter Graufärbung eintreten könnte Die Leimbrühe wird im Siedekessel auf etwa 100° erhitzt und das mit Wasser zum Brei angeteigte Zinksalz eingerührt. Man rechnet 2 *kg* auf einen Sud, der etwa 1000 *kg* fertige Leimgallerte gibt. Bereits nach wenigen Minuten tritt Aufhellung ein. Unter Umständen empfiehlt sich ein Säurezusatz Die weitere Verarbeitung ist die gewöhnliche. Vgl. auch Gelatine.

15. Papiergarn. Meist handelt es sich um ein Vorbleichen vor dem Färben heller Farben Ein reines Weiß läßt sich kaum erzielen, es wäre auch zu kostspielig. Sulfatcellulose bleicht sich schwieriger als Sulfitcellulose Man kocht mit Soda ab, spült und bleicht mit Chlorkalk (2–4° *Bé*) lauwarm, säuert ab, spült gut und gibt 2–5 *g* Blankit auf 1 *l* lauwarm Eine gute Aufhellung erzielt man auch durch bloßes halbstündiges Kochen mit 4–5 *g* Decrolin und 3 *g* Ameisensäure, besonders bei Geweben

16. Pelze. Pelze werden nur sehr selten gebleicht Man verwendet die unter Felle angegebenen Methoden

17. Rohr, s. Stuhlrohr, S 494.

18. Schellack. Der Schellack des Handels ist nach Farbe und Qualität sehr verschieden. Gewonnen wird er aus dem auf den Zweigen indischer Gewächse durch die Lebenstätigkeit der Gummilackschildlaus entstehenden Harz, nachdem der darin enthaltene Farbstoff „Lackdye“ mit Wasser ausgezogen wurde Der Rückstand wird getrocknet, geschmolzen und durch Drahtgeflecht geseiht

Das Bleichen geschieht entweder durch grobgepulverte, mit Salzsäure ausgezogene Knochenkohle nach ELSNER, indem man die alkoholische Schellacklösung mehrere Tage, damit vermischt, am Licht stehen läßt und filtert, oder mit

Alkalihypochlorit. Im letzteren Falle läßt man zuvor mit Äther ein wenig quellen, da sonst nach dem Bleichen die Löslichkeit in Alkohol erschwert würde.

Man kann den Schellack auch gelöst der Chlorbleiche unterwerfen Z. B. gießt man die 40⁰ warme alkoholische Lösung unter Umrühren in frisch bereitetes Chlorwasser, der abgeschiedene Schellack wird durch ein Tuch geseiht, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Oder man löst den Schellack und 0,4 Tl. kryst. Soda in 12—15 Tl. Wasser heiß auf, filtert durch Leinwand und gibt eine Chlorsodalösung hinzu, die durch Vermischen von 1 Tl Chlorkalk und 1 Tl. kryst Soda in 20 Tl Wasser und Abfiltern erhalten wurde Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, bis sich die ersten Krümel von Schellack ausscheiden. Man läßt noch 2—3 Tage stehen Dann ist die Bleichung vollendet, und der Schellack wird durch *konz.* Salzsäure ausgefällt, tüchtig gewaschen und zusammengeschmolzen Sollte der ausgefällte Schellack noch gelb erscheinen, so wäscht man erst nach mehreren Stunden und legt nötigenfalls schließlich noch in Chlorwasser ein.

Nach SAUERWEIN werden 2½ *kg* Schellack in 60 *l* 1,66%iger Sodalösung gelöst und mit 60 *l* Chlorsoda vermischt, die aus 3 *kg* Chlorkalk mit Soda bereitet wurden. Man fügt so viel Salzsäure hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag eben wieder löst, und läßt 2 Tage am Sonnenlicht stehen. Dann wird gefiltert, 50 *g* schwefligsaures Natrium und so viel Salzsäure hinzugefügt, daß alles Harz gefällt wird Dieses wird gewaschen, unter Wasser geschmolzen und zu Stangen ausgerollt.

WITTSTEIN vermischt eine Lösung von 1 *kg* braunem Schellack in Alkohol mit einer Chlorpottaschelösung, die durch Verteilen von 1 *kg* Chlorkalk in 4 *l* Wasser, Fällen mit Pottaschelösung und Abfiltern erhalten wurde Nach ½ Stunde wird das Harz mit Salzsäure gefällt, gewaschen und unter Wasser geschmolzen (BERSCH, Chem.-techn Lexikon, S 660)

Nach dem *D R P* 205472 von DAUM, Köln, setzt man dem Schellack zum Entfärben Fette in heißer, wässeriger Emulsion zu und entfernt diese durch Extraktion oder auf andere Weise wieder.

Z. B emulgiert man 600 *g* Cocosfett durch schnelles Rühren in heißem Wasser, schüttet 10 *kg* Stocklack oder dunklen Schellack hinzu und vermischt beides durch Rühren und Kochen Dann gießt man den Schellack aus, läßt erkalten und schöpft etwa überstehendes Fett ab. Der erhärtete Schellack wird zerkleinert, gut getrocknet und das zugesetzte Fett zugleich mit den färbenden Substanzen entfernt. Dies geschieht entweder durch Absitzenlassen der 25%igen alkoholischen Lösung in der Wärme, wobei sich Schmutz und Fett abscheiden, oder durch Filtration dieser Lösung nach dem Erkalten oder durch Filtration einer erkalteten Lösung von 1 *kg* Schellack in 5 *l* Wasser, dem 150 *g* calc. Soda oder 400 *g* Borax zugesetzt wurden, oder durch Extraktion des Fettes und eines Teils des im Schellack enthaltenen Wachses mit Benzin unter mäßiger Erwärmung

19. Seife. Seifen werden oxydierend und reduzierend gebleicht, s auch Seife.

Den ersten Weg schlägt das *D. R P* 200684 der VER CHEM WERKE A.-G., Charlottenburg, ein Diese Firma bringt Persulfate und Perborate unter dem Namen „Palidol“ in den Handel und setzt sie zum Bleichen von Seifen während der Verseifung zu Kalium- und Natriumpersulfat wird hauptsächlich zum Bleichen von Kernseife, Ammoniumpersulfat zum Bleichen von Salmiak-Terpentin-Seife, bei der ein schwacher Ammoniakgeruch erwünscht ist, verwendet.

Der zweiten Methode dient das Decrolin und der Blankit der *I. G.* Von ersterem werden ¼%, in heißem Wasser gelöst, gegen Ende des Siedens der Seife beigefügt; von letzterem werden 0,2—0,3% entweder in feiner Verteilung über den siedenden Seifenleim verstreut oder in 10%iger Lösung, mit Natronlauge versetzt, der siedenden Seife vor dem Auskernen beigekrückt

20. Stärke. Völlig kleberfreie Stärke ist schneeweiß; durch Bleichung marktfähiger Abfallstärke kann in der Farbe verbessert werden. Vorgeschlagen sind hierfür Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd. Meistens wird aber schweflige Säure benutzt. Über Einzelheiten s. Stärke.

21. Stroh, Holzbast. Das Stroh kommt lose oder geflochten, z. B als Teppich oder Strohhut, zum Bleichen. Die lose Form erfordert besondere Aufmerksamkeit, da die Faser weder brechen noch sich spalten darf. Lose Fasern werden daher am besten in langen, 4eckigen Kufen gebleicht, um sie möglichst zu schützen, während Geflechte auch in runden Kesseln bearbeitet werden können.

Vor der Bleiche muß das Stroh sehr gut genetzt werden Es wird 12^h in kochendes Wasser, wohl auch mit etwas Soda, eingelegt. Dabei wird es durch ein Gestell aus Holzlatten oder ein Geflecht aus Kupferdraht beschwert und untergetaucht. Die nun folgende Bleiche kann nach den verschiedensten Methoden vorgenommen werden. Die Chlorkalkbleiche findet allerdings hauptsächlich auf Holzbast Anwendung, weniger für eigentliches Stroh

Nach ARTUS wird 3^h in warmes Wasser eingelegt, $5-6^h$ in Sodalösung 48^0 erwärmt und 1^h in ein aus 4% Chlorkalk bereitetes Bad eingelegt. Dann wird dem Chlorbade 1% Salzsäure, mit der 80fachen Menge Wasser verdünnt, zugegeben. Nach $^1/_2{}^h$ wird herausgenommen und in 4% Soda, gelöst in der 100fachen Menge Wasser, gewaschen und schließlich gespült.

Nach KURRER wird mehrmals in kochend heißes Wasser 24^h lang eingelegt, bis das Wasser nicht mehr angefärbt wird. Dann folgen drei heiße Sodabäder zu 24, 16 und 12%. Darnach wird heiß gespült, hierauf gechlort, mit schwefliger Säure behandelt und schließlich gewaschen.

Häufiger wird Stroh geschwefelt. Dies kann entweder in der Schwefelkammer oder in wässeriger Lösung von schwefliger Säure geschehen. Die Fasern werden auf ein warmes Seifenbad[1] gestellt, geschleudert und für 12^h in die Schwefelkammer gebracht Dann werden sie gespült, mit Schwefelsäure schwach abgesäuert, wieder gespült und zum Trocknen verhangen. Geht man in wässerige schweflige Säure ein, so muß die Seife vorher aus dem Stroh durch Wasser ausgewaschen werden. BELTZER (Rev. génér. mat. col. **1910**, 99 und 134) verwendet 1 *l* Natriumsulfit (35^0 *Bé*) auf 10 *l* weiches Wasser. Das Bad bleicht zwar in der Kälte langsamer, erhält aber das Stroh glänzender und weicher, als wenn bei 70^0 gebleicht wird. Die Temperatur soll daher nicht über 40^0 genommen werden.

Nach der *BASF* löst man 10 *g* Natriumhydrosulfit, 5 *g* Natriumphosphat und 3 *g* calc. Soda in 1 *l* kalten Wassers, legt das Stroh ein, erwärmt langsam auf $60—70^0$, hält auf dieser Temperatur 12^h, läßt abkühlen, spült gründlich, stellt auf Oxalsäure, 2 *g* in 1 *l*, bei $30-40^0$, spült und trocknet.

Wasserstoffsuperoxyd empfehlen KÖNIGSWARTER & EBELL nach dem für „Holz" angegebenen Verfahren. WINTER (*Farb. Ztg.* **1913**, 458) empfiehlt, die Lösung bis auf etwa 1% zu verdünnen und bei $35-40^0$ schwach ammoniakalisch zu verwenden. Nach 12^h soll der gewünschte Bleicheffekt erzielt sein.

Die Permanganatbleiche läßt sich ebenfalls gut für Stroh verwenden Man legt 6^h in laue Seifenlösung, spült und legt in 1%ige Permanganatlösung. Nach 15′ geht man in ein Bad ein, das 65 *g* Natriumbisulfit in 1 *l* enthält, und fügt nach dem Einlegen 83 *g* Salzsäure auf 1 *l* hinzu Darauf wird gespült und getrocknet.

Die beste Bleiche dürfte die von BELTZER empfohlene abwechselnde Behandlung mit Bisulfit, Wasserstoffsuperoxyd und Hydrosulfit ergeben BELTZER läßt auf das oben beschriebene Bisulfitbad eine 5—6tägige Behandlung mit 4—6 *vol*-%igem Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte und schwach sauer folgen Die saure Reaktion wird dem Bade erteilt durch saure Bestandteile, die von dem Stroh abgegeben werden. In der Zeitdauer von $6-48^h$ steigt der Säuregehalt von 1 cm^3 $^n/_{10}$-Laugeverbrauch für 10 cm^3 des Bades auf 9 cm^3 (Phenolphthalein als Indicator) Je saurer die Reaktion wird, umso höher soll die Temperatur ge-

[1] Hierzu verwendet man gern eine Seife, die aus Kaliseifenleim mit Natronlauge und Kochsalz abgeschieden und in noch weichem Zustande mit $^1/_5$ ihres Gewichtes Natriumsulfit versetzt wird

steigert werden, so daß man, mit 30° beginnend, nach 48^h mit 70° aufhort Man laßt bei dieser Temperatur nur noch 1 Tag liegen, spult und stellt 1 Tag lang auf Oxalsaure, 2—5 *g* in 1 *l* bei 40°. Das gründlich gespülte Stroh gelangt nun auf das Blankitbad, 10 *g* in 1 *l* bei gewohnlicher Temperatur 2—3 Tage lang Hierbei ist besonders wichtig, die Abscheidung von Schwefel zu vermeiden Dieser Ubelstand kann vorkommen, wenn die Oxalsäure nicht grundlich ausgewaschen wurde, oder, wenn beim Ausgehen aus dem Blankitbade vor dem Einlegen in das nun folgende Oxalsaurebad, 2 *g* in 1 *l* bei 40° 1 Tag lang, nicht gut gespült wurde. Der erwahnte Übelstand soll sich durch Behandlung des durch Schwefelabscheidung fleckig gewordenen Strohs in 10%iger Bisulfitlosung bei 70° und nach dem Spülen in einer verdunnten Sodalosung und Schwefeln in der Schwefelkammer wieder gut machen lassen Er soll sich auch durch geringe Zusätze von Natriumsulfit oder Soda oder Ammoniak zum Blankitbad vermeiden lassen. In dem auf das Blankitbad folgenden Oxalsäurebad kann auch mit Methylenblau oder Nilblau geblaut werden. Den Beschluß kann noch ein schwaches Sodabad und die Schwefelkammer machen, doch sind die beiden letzten Behandlungen meist nicht mehr notig, da das Weiß den höchsten Ansprüchen genugt.

Das angegebene Verfahren nach BELTZER bezieht sich auf Chinastroh Japanstroh laßt sich leichter bleichen, erfährt aber auch eine abgekürzte Bleichbehandlung, weil es empfindlicher ist.

22. *Stuhlrohr.* Dem Bleichen geht die Entkieselung voran, die in den 4 Stuhlrohrfabriken Deutschlands durch Aufschließen mit 1—2%iger Flußsäure vorgenommen wird. Durch Scheuern mit Sand werden zunächst Bastüberbleibsel entfernt Minderwertiges weiches, leicht knickendes Rohr wird für die „Korbrohr"- und „Ziehrohr"-Fabrikation ausgeschieden, das feste Rohr für die Flechtrohrfabrikation bestimmt Der mehrstündigen Behandlung mit Flußsäure folgt die Entsäuerung mit Sodalosung uber Nacht.

Gebleicht wird mit Hypochloritlösung, Chlorsoda entweder aus Chlorkalk oder besser durch Elektrolyse Der Gehalt des Bades an aktivem Chlor wird so gehalten, daß 1 *cm*³ 1—1½ *cm*³ $^n/_{10}$-Thiosulfat verbraucht. Das Bad soll alkalisch sein, etwa $^1/_{10}$-normal. Zu diesem Zwecke versetzt man mit Soda, Natriumbicarbonat oder Atzkalk. Nach 3^h wird herausgenommen, das Bad auf seine Zusammensetzung geprüft und unter Umpacken wieder eingelegt Nach abermals $3-5^h$ wird gespült und im Freien getrocknet. Treten dabei kalkige Stellen auf, so wird in der Trockenstube bei 40° getrocknet Dadurch gewinnt das Rohr den gewünschten gelblichen Ton, der durch das folgende Schwefeln uber Nacht noch lebhafter wird. Das Rohr wird dann nach der Farbe sortiert Das Flechtrohr wird durch Entrinden von dem Rohrinnern, dem „Peddig" oder „Peddy", getrennt Durch Schneiden und Hobeln wird das durch die Flußsäurebehandlung matt gewordene Rohr geplattet, geglanzt und geschmeidig gemacht Auch läßt man zu letzterem Behufe die Stangen vor dem Schneiden uber Speckstein laufen (JENECKEL, *Farb. Ztg.* **1905**, 193)

23. *Wachs.* Das Bleichen des Wachses kann ahnlich, wie unter „Fette, Ole" beschrieben, mit Fullererde geschehen Nach dem *A. P.* 883 061 von WEINGARTNER rührt man in bei 130° geschmolzenes Wachs 10% Fullererde ein und erhoht die Temperatur allmahlich auf 170°. Das noch heiße, gebleichte Wachs wird nach $^1/_2{}^h$ von dem tiefschwarzen Ruckstand abgefiltert oder abgeschleudert. Der letztere enthalt noch 40—55% Wachs. Dieses wird durch Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff entzogen und vom Lösungsmittel durch Destillation getrennt

Mit Chlor läßt sich Wachs nicht bleichen, wohl aber nach anderen oxydierenden Bleichverfahren, wie durch Sonnenbleiche oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsaure. Damit diese aber angreifen, muß dem Wachs zunächst eine große Oberflache erteilt werden Zu diesem Zwecke läßt man das mit Dampf zum Schmelzen

gebrachte Wachs durch enge Schlitze auf eine sich halb in Wasser drehende Walze fließen, wodurch es in Form langer dünner Bander und Späne erstarrt. Soll am Licht gebleicht werden, so setzt man der Wachsmasse etwas Terpentinol zu. Oder man legt die Spane in 2–3%iges Wasserstoffsuperoxyd, bewegt einige Stunden bei 30–40°, erhoht dann die Temperatur bis zum Schmelzen des Wachses und rührt noch etwa 1–2h um Das Verfahren wird wiederholt, bis der gewünschte Bleichgrad erzielt ist. Uber Einzelheiten s. Wachs.

24. Zucker. Die Zuckerraffination benutzt zur Klärung des Zuckers entweder die Methode des Deckens der Krystalle mit reiner Losung oder des Filterns durch Kohle (vgl. den Artikel Zucker).

Literatur: E. ABEL, Hypochlorite und elektrische Bleiche 1905 – J BERSCH, Chemisch-technisches Lexikon. Hartleben Wien 1919 – M. BOTTLER, Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit A. Ziemsen Wittenberg 1924 – EBERT und NUSSBAUM, Hypochlorite und elektrische Bleiche Wilh. Knapp Halle 1910 – K JELLINEK, Das Hydrosulfit 2 Bde 1911/12 – E. RISTENPART, Chem Technol. der Gespinstfasern Bd I Die chemischen Hilfsmittel zur Veredlung der Gespinstfasern 1923 Bd IV. Die Praxis der Bleicherei 1928. Krayn, Berlin. – MAX VON WALDHEIM, Chemisch-technisches Rezepttaschenbuch Hartleben Wien 1912 – H WALLAND, Wasch-, Bleich- und Appreturmittel Springer Berlin 1925.

E. Ristenpart.

Bleiessig s. Essigsäure.

Bleifarben gehören zu den ältesten uns bekannten Mineralfarben. So wird Bleiweiß schon als Schminke in der Komödie „Frauenherrschaft" von ARISTOPHANES erwähnt, und THEOPHRASTUS im 4. Jahrhundert v Chr. beschreibt die Herstellung von Bleiweiß durch Einwirkung von Essig auf Blei. Mennige oder Minium, auch Massicot ist seit dem Altertum bekannt, nur die gelben und rötlichen chrom- oder antimonsauren Bleifarben und das schwärzliche Subox sind neueren Datums.

Die weißen Bleifarben sind kohlensaure, schwefel- oder salzsaure Bleisalze, die Bleioxyde sind gelblich oder rot, das Suboxyd schwärzlichgrau. Die anderen Bleifarben werden unter Chromfarben besprochen.

Weiße Bleifarben.

Bleiweiß. Bleiweiß ist bis zum Auftauchen des Zinkweißes (ZnO) im Anfang des 19. Jahrhunderts die einzige gute, weiße Olfarbe gewesen und besitzt auch heute noch, trotz der Konkurrenz von Zinkweiß, Lithopone (ZnO, $BaSO_4$) seit den Siebzigerjahren und Titanweiß (TiO_2) nach dem Weltkrieg, große Bedeutung

Bleiweiß ist basisch-kohlensaures Blei, welches meist der Formel $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ entspricht, zuweilen aber auch Abweichungen von dieser Zusammensetzung – z B $5PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$ – aufweist. Blei und Kohlensäure bilden die Rohstoffe fur das Bleiweiß. Als Blei wird doppeltraffiniertes Weichblei, je reiner umso besser, genommen, die Kohlensäure kann beliebiger Herkunft sein; nur frei von Schwefelwasserstoff muß sie sein

Darstellung.

Die Herstellung beruht in der Uberführung des Bleis in eine losliche oder leicht angreifbare Verbindung, aus der es dann die Kohlensaure als Bleiweiß fallt Bei weitem die erste Rolle spielt hierbei das Bleiacetat (andere Bleisalze haben nur im Laboratorium, aber nicht in der Praxis, Beachtung gefunden) und daneben, aber in wesentlich geringerem Maße, das Bleioxydhydrat

Die Verfahren lassen sich in folgende Gruppen zusammenfassen

1 Lösung und Fallung finden in einer Apparatur nebeneinander, fast gleichzeitig, statt, das Zwischenprodukt, basisches Bleiacetat, wird nicht isoliert (Hollandisches, deutsches Kammerverfahren, CARTER-Verfahren u. a m.)

2 Losung und Fallung werden raumlich getrennt, das Zwischenprodukt isoliert (Französisches, nasses, Niederschlag- oder Fallungsverfahren)

3. Eine Gruppe zwischen 1 und 2 stehend Geringe, zugesetzte Mengen Bleiacetat spielen gewissermassen den Vermittler zwischen Bleioxyd und Kohlensaure zu Bleiweiß

4. Elektrolytische Verfahren.

5. Bleioxydhydratverfahren u. a., bei denen andere Säuren als Essigsäure oder essigsaure Salze als Losemittel dienen.

Da es sehr viele Veroffentlichungen über Bleiweiß, allein weit über 100 Anmeldungen und Patente gibt, von denen die wenigsten eine wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben, so werden hier nur die wichtigeren Verfahren besprochen und die anderen ohne Anspruch auf Vollstandigkeit erwähnt.

1. Das holländische Verfahren ist das älteste uns bekannte (stammt aus China, s. GMELIN-KRAUT, Bd. 4, 893); es wird heute noch in älteren Fabriken in Holland, Frankreich, England, in größerem Maßstabe auch in den Vereinigten Staaten von Amerika ausgeübt. Der chemische Vorgang bei diesem, wie bei den anderen zu dieser Gruppe gehörenden Verfahren ist folgender. Bei der Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Blei in Gegenwart von Luft (Sauerstoff) bildet sich Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, und dieses nimmt bei weiterer Oxydation von neuem Blei auf und bildet basisches Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$. Die Kohlensäure greift nun das basische Bleiacetat, eigentlich nur das gelöste Oxydhydrat, an und bildet basisches Bleicarbonat, $2 Pb CO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Das ursprünglich gebildete neutrale Bleiacetat bleibt übrig und nimmt von neuem Blei auf, wird wieder in basisches Bleiacetat verwandelt, und die Kohlensäure greift erneut an u s. w. Auf diese Weise kann man mit verhältnismäßig wenig Essigsäure große Mengen Blei umsetzen. Der Prozeß endet theoretisch, wenn kein Blei mehr vorhanden ist, praktisch, wenn das Blei derart mit Bleiweiß bedeckt ist, daß die Kohlensäure nicht mehr zum Blei bzw. Acetat durchdringen kann oder mangelnde Feuchtigkeit (der Prozeß bedingt Wärmezuführung) bzw. Trockenheit die Losungswirkung des Acetats verhindert. In solchem Fall kann weiteres, längeres Einleiten von Kohlensäure das basische Bleicarbonat in neutrales Carbonat überfuhren, und das Bleiweiß wird sandig und verliert an Deckkraft.

Im hollandischen Verfahren werden tiegelformige, unglasierte Tontopfe mit gegossenen Bleistreifen, spiralformig gebogen, und verdünnter Essigsäure beschickt Fruher in Mistbeeten, jetzt in Kammern – Loogen – werden diese Töpfe, zugedeckt mit Bleiplatten, in Pferdemist oder Gerberlohe bis zu 10 Schichten uber- und nebeneinander, 10000 Stuck und mehr, eingebaut

Die Garung des Mistes, der feucht ist, bringt den Essig in den Topfen zur Verdampfung und zum Angriff auf das Blei und liefert auch die Kohlensaure. Der Umsetzungsprozeß dauert einige Monate (3–4) $^2/_3$–$^3/_4$ des eingebrachten Bleis wird in Bleiweiß umgesetzt. Nach beendeter Gärung werden die Topfe aus der Kammer herausgenommen und ihr Inhalt, Bleiweiß und Bleireste, herausgeklopft Durch wiederholtes Waschen, Sieben, nasses Mahlen und Schlammen werden die Verunreinigungen vom Bleiweiß getrennt Das Bleiweiß wird dann getrocknet, gemahlen und als Pulverware oder, in Ol angerieben, als Olware in den Handel gebracht Die Bleiruckstande werden zur Bleiglattefabrikation verwendet

Abb 185 Aufhangen der Bleistreifen

Im *Chem. metallurg Engin* **32**, 491 [1925] beschreibt WAELTY das heute in den Vereinigten Staaten Amerikas ausgeubte Verfahren, das noch betrachtlichen Umfang hat, mit Kammern, die 100 *t* Blei fassen

Neuere Patente zeigen auch das dauernde Interesse, *E P.* 211 322 [1923] von CLIFTON & WALKER uber eine vorteilhafte Zusammensetzung der Gerberlohe mit Stroh, Holzmehl, Farbhauten u s w und *Chem. Ztrlbl* **1924**, I, 2905, CHERCHEFFSKY, uber Zugabe von Divi-Divi zur Lohe Auf gleichem Gebiet bewegt sich das *A P* 1 410 058 [1922] von H GREGORY und NATIONAL LEAD CO

Das Klagenfurter Verfahren, 1758 von MICHAEL RITTER V. HERBERT in der Steiermark eingeführt, hat nur noch historisches Interesse. Das Blei

wird in Streifen auf Gerüsten in einer Kammer aufgehängt, die Essigsäure durch Verdampfung in offenen Schalen und die Kohlensäure durch Gärung von Trebern erzeugt, die in offenen Kufen in den Bleikammern stehen.

Das deutsche Kammerverfahren, in Deutschland und Österreich vorherrschend, 1839 von DIETEL in Eisenach eingeführt, arbeitet ebenso mit in der Kammer freihängenden Bleistreifen, führt aber Essigsäure, Wasserdampf und Luft von außen her ein, ebenso auch die Kohlensäure, die durch Kohlenverbrennung, mittels Kalköfen oder auf andere Weise gewonnen wird. Dieses Verfahren arbeitet schneller und rationeller als das holländische, der Prozeß dauert 6–7 Wochen, und man hat die Dosierung von Säure, Wärme, Wasser und Kohlensäure besser in der Hand, als dies beim Gärungsprozeß möglich ist.

Die Ausbeute an Bleiweiß entspricht an Gewicht ungefähr dem des eingebrachten Bleis, also 80% der Theorie.

Das Blei wird in etwa 100 *cm* langen, 10 *cm* breiten, 1 *kg* schweren Streifen in der Bleischmelze *h* maschinell gegossen und in den Oxydationskammern *b* auf Holzgerüsten frei aufgehängt. Die Kammern sind verschieden groß, bis 10 *m* lang, 6 *m* breit, 7 *m* hoch und fassen 10–50 *t* Blei. In die geschlossene Kammer wird von *k* aus durch die Kanäle *l* und *m* zuerst einige Tage zur Einleitung des Prozesses Luft und verdünnte Essigsäure eingeblasen, dann, wenn sich basisches Bleiacetat gebildet hat, wird unter weiterer Zuleitung von Dampf verdünnte Essigsäure, Luft und Kohlensäure zugeleitet. Die Kohlensäure wird in einfachen Öfen durch Verbrennen von Koks oder Holzkohle hergestellt. Der Prozeß ist beendet, wenn die Bleistreifen zerfressen von den Gerüsten zu Boden gefallen und von Bleiweißschlamm bedeckt sind. Die Kammer wird dann geöffnet, die Gerüste werden abgespritzt, und der Bleiweißschlamm wird mit Eimern oder Kästen heraustransportiert. In Waschtrommeln *e* wird das metallische Blei entfernt, das zum Teil sehr harte Bleiweiß in Naßmühlen *d* gemahlen und in Schlammbottichen *o* mit Oberflächenrührwerk geschlammt, der grobe Bodensatz erneut naß gemahlen und dann in langen betonierten Gruben – Schlammsärgen – *a* unter reichlichem, wiederholtem Wasserzusatz

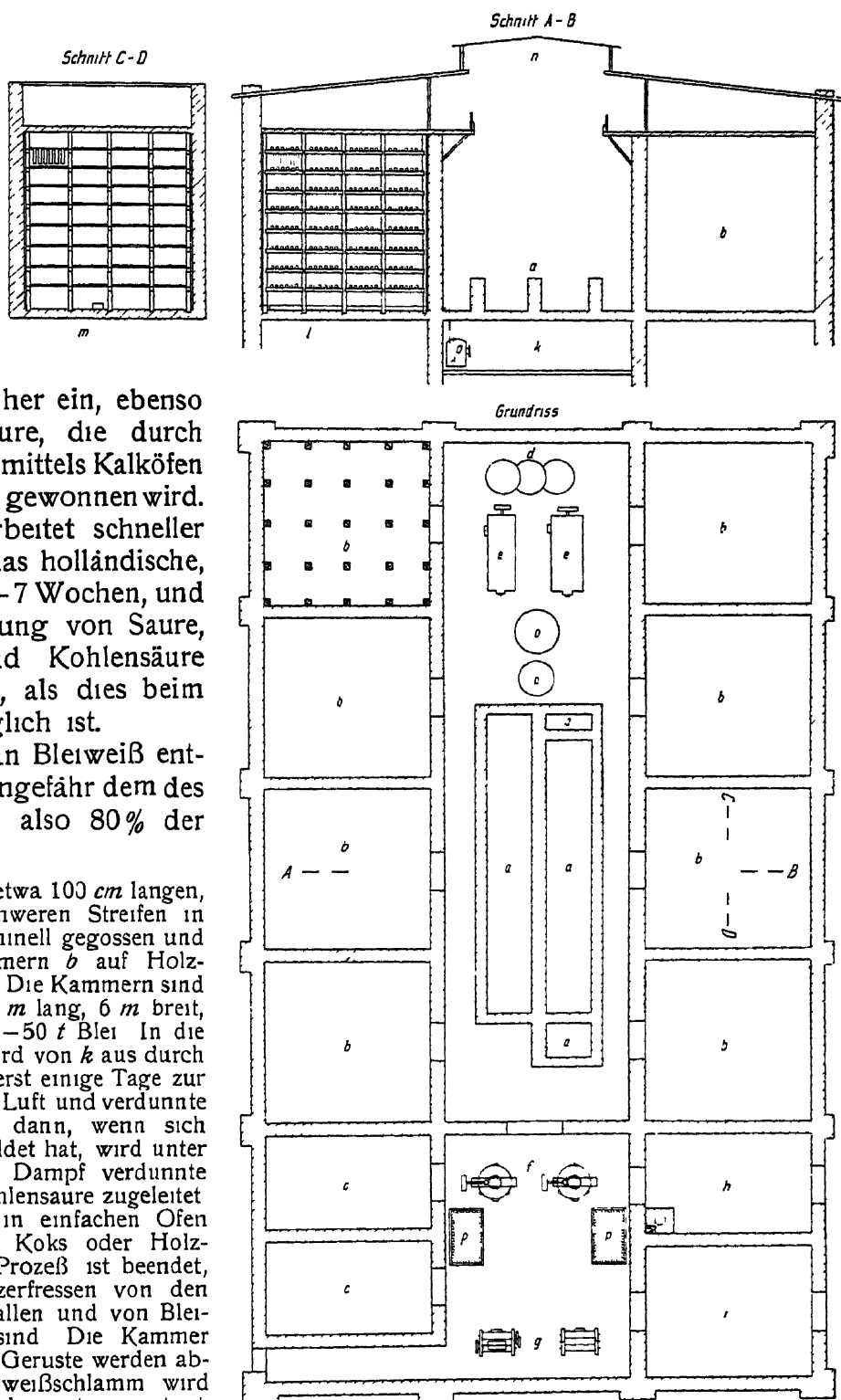



Abb. 186 bis 188. Plan einer Bleiweißfabrik. *a* Schlammsärge, *b* Oxydationskammern, *c* Trockenkammern, *d* Terrassenmühle, *e* Waschmaschinen, *f* Mischapparate für Ölbleiweiß, *g* Walzenstühle; *h* Bleischmelze, *i* Mahl- und Packraum, *k* Keller für Essigverdampfapparate und Koksfeuerung, *l* Kanal für Essig- und Kohlensäure, *m* Kanal für Säuredämpfe und Kohlensäure, *n* Oberlicht, *o* Schlammbottiche, *p* Filterkasten.

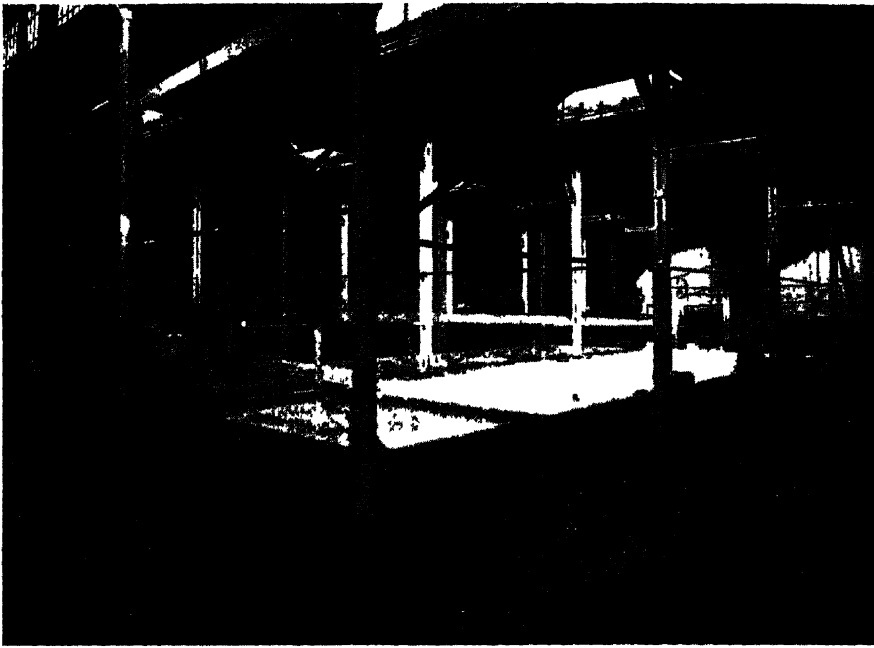



Abb. 189 Schlämmanlage in einer Bleiweißfabrik

gewaschen (s auch Abb 189) Aus einer vertieften kleinen Vorgrube wird dann der Bleiweißschlamm auf die Filterkasten *p* herausgepumpt und in die Trockenvorrichtung *c* gebracht, oder er wird auch direkt in die Mischmaschinen *f* gepumpt und hier mit Leinöl gemischt, welches sich nach kurzem Rühren mit dem Bleiweiß zu einer Paste vereinigt und das Wasser abstößt Das trockene Bleiweiß wird gemahlen und durch Packmaschinen in Fässer verpackt Das Ölbleiweiß passiert nach der Mischmaschine noch einen Walzenstuhl *g*, um geglättet zu werden, und fällt von diesem in die Fässer.

Abb 190 und 191 Faßpackmaschine der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. m b H., Neuß a Rh

Wegen der Vergiftungsgefahr wird dem Trocknen, Mahlen und Verpacken (Staubentwicklung) besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die alten Trockenstuben mit Trockenbrettern verschwinden allmählich Neue Trockenanlagen müssen so eingerichtet sein, daß die Arbeiter sie nicht mehr zu betreten brauchen Deshalb werden mechanisch wirkende Apparate bevorzugt, deren Wahl aber schwer ist Kanaltrockner brauchen viel Platz und Handarbeit bei Beschickung und Entleerung der Hordenwagen, Walzentrockner trocknen nicht restlos, Trommeltrockner entwickeln viel Staub, und Bandtrockner sind empfindlich am Band Zudem muß bei allen Apparaten vermieden werden, daß Eisenteile mit dem nassen Bleiweiß in Berührung kommen, und die Heizung darf nicht mit direkten Feuergasen geschehen

Zum Mahlen wird heute gewöhnlich ein Desintegrator genommen, und als Faßpackmaschine hat sich die Schraubenpackmaschine der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK in Neuß a Rh (Abb 190) und 191 bewährt In dieser wird das Bleiweiß durch eine Schnecke langsam und nichtstaubend in das Faß hineingedrückt Alle diese Anlagen müssen mit Absaugevorrichtungen und Filteranlage für den abgesaugten Staub verbunden sein

Zahlreiche Vorschläge sind gemacht worden, um den Prozeß zu beschleunigen und auch hygienisch zu verbessern, besonders die gefährliche Arbeit in der Oxydationskammer — Beschicken und Entleeren — zu vermeiden. Praktisch eingeführt sind nur wenige Neuerungen und nur in vereinzelten Fabriken.

Um die Oberfläche des Bleis als Angriffsfläche für die Säure zu vergrößern, hat man die Streifen durchlocht oder gitterförmig gegossen Im *D R. P.* 169 376 der UNION LEAD & OIL CO, New

York, wird fadenförmig gegossenes Blei auf einem Transportband durch die Kammer in 1500 *m* langer Bahn bewegt, hierdurch wird die gefährliche Handarbeit beseitigt (*Farben Ztg* **11**, 1268 [1906]) Mit Transportbändern arbeitet auch DAHL, London, *E. P.* 180395 [1920].

Andererseits ist vorgeschlagen, die Gerüste außerhalb der Kammer zu behängen und [illegible]zufahren, im *D R. P.* 289190 der FARBWERK A-G, Düsseldorf, ist das Abspritzen des Bleiweiß-schlammes mit kräftigem Wasserstrahl bei konisch gebautem, mit Abflußöffnung versehenem Fußboden geschützt Man hat die Verwendung des galvanischen Stroms durch Einbau von Graphit, Kohle und Zinkplatten vorgeschlagen, um die Korrosion des Bleis zu beschleunigen

Von der Kammerform abweichend, aber doch noch zur gleichen Gruppenart gehörend, ist das von WINTELER (*Ztschr. angew. Chem.* **18**, 1179 [1905]) beschriebene Verfahren einer Fabrik in Buffalo Ny, bei dem eine Charge von 2000 *kg* fein verteilten Bleis in rotierender Holztrommel etwa 7 Tage der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt wird.

In ähnlicher Weise arbeitet die NATIONAL LEAD CO. in den Vereinigten Staaten, *F. P.* 537325 [1921]. an der Längsseite der Trommel schöpfen Flüssigkeitsbehälter beständig verdünnte Essigsäure aus Vorratsbehältern und verteilen sie über das Blei, während eine Abklopfvorrichtung das gebildete Bleiweiß vom Blei entfernt.

Das „CARTER"-Verfahren (*Journ. Ind. engin. Chem.* **1**, 758 [1909]; STAUDT, *Ztschr angew. Chem.* **1910**, 762) in Omaha (Nebraska) und Chicago mit 10000 bzw. 20000 *t* Jahresproduktion gehört auch hierher.

In rotierenden Holzzylindern wird zerstäubtes Blei mit Essigsäure und Kohlensäure behandelt. In den „blue cylinders" wird es anoxydiert, dann naß frisch vermahlen und in den „white cylinders" fertig carbonisiert Für die Produktion einer Fabrik obigen Maßstabes sind etwa 65 Blue- und 58 Whitecylinder nötig, also eine beträchtliche Apparatur. Die nachfolgende Reinigung des Bleiweißes vom Blei und Holzteilchen ist auch ziemlich umständlich.

2. Die Verfahren der zweiten Gruppe gehen chemisch ungefähr denselben Weg, wie die der ersten, d. h. über basisches Bleiacetat als Zwischenprodukt zum basischen Bleicarbonat; aber die Abscheidung des Carbonats aus der reinen, vom Blei getrennten Lösung des Acetats als Niederschlag tritt schärfer hervor, daher der Name „Niederschlagbleiweiß"

Während bei den vorher geschilderten Verfahren der Prozeß in einer feuchten Atmosphäre vor sich geht, bei der die zur Oxydation erforderliche Luft gewissermaßen beinahe unauffällig hinzukommt, tritt bei Herstellung einer richtigen Lösung der Sauerstoffbedarf deutlich hervor.

Das eigentliche französische Verfahren, welches von THÉNARD 1801 in Clichy bei Paris eingeführt wurde, ging deshalb von einer Sauerstoffverbindung des Bleis aus. Fein gemahlene Bleiglätte wird portionsweise unter Rühren in eine kochend heiße, wässerige Bleiacetatlösung eingetragen. Die Lauge hat etwa 1,068 *Vol.-Gew.* in neutralem Zustande und nach der Überführung des Bleioxyds in basisches Bleiacetat 1,1663 *Vol.-Gew.*

An Hand nachstehender Tabellen über das *spez Gew* von Bleizuckerlauge und basischem Bleiacetat, kann man die Aufnahmemenge von Bleioxyd in der Lauge feststellen, indem man die Differenz der beiden *spez-Gew*-Zahlen (z B. 0,098) in der Tabelle des Bleiessigs sucht und hierdurch die Zunahme an Oxyd findet

Volumgewicht des Bleiessigs,
$Pb(C_2H_3O_2)_2 + PbO$ bei 20° (F SALOMON)

g PbO in 100 *cm*³	Zunahme des *Vol-Gew*	*g PbO* in 100 *cm*³	Zunahme des *Vol-Gew*	*g PbO* in 100 *cm*³	Zunahme des *Vol-Gew*
1	0,00885	8	0,07080	15	0,13275
2	0,01770	9	0,07965	16	0,14160
3	0,02655	10	0,08850	17	0,15045
4	0,03540	11	0,09735	18	0,15930
5	0,04425	12	0,10620	19	0,16815
6	0,05310	13	0,11505	20	0,17700
7	0,06195	14	0,12390		

Volumgewicht und Gehalt der Losungen von Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$, bei 20° (F SALOMON)

g in 100 *cm*³	*Vol.-Gew*	*g* in 100 *cm*³	*Vol.-Gew.*	*g* in 100 *cm*³	*Vol.-Gew*
1	1,0062	18	1,1118	35	1,2142
2	1,0124	19	1,1180	36	1,2201
3	1,0186	20	1,1242	37	1,2261
4	1,0248	21	1,1302	38	1,2320
5	1,0311	22	1,1362	39	1,2380
6	1,0373	23	1,1422	40	1,2440
7	1,0435	24	1,1482	41	1,2499
8	1,0497	25	1,1543	42	1,2558
9	1,0559	26	1,1603	43	1,2617
10	1,0622	27	1,1663	44	1,2676
11	1,0684	28	1,1723	45	1,2735
12	1,0746	29	1,1783	46	1,2794
13	1,0808	30	1,1844	47	1,2853
14	1,0870	31	1,1903	48	1,2912
15	1,0932	32	1,1963	49	1,2971
16	1,0994	33	1,2022	50	1,3030
17	1,1056	34	1,2082		

Wenn die neutrale Bleiacetatlösung sich mit Bleioxyd gesattigt hat und basisch geworden ist, wird sie in ein anderes Gefäß gebracht und hier mit Kohlensäure behandelt.

Die Kohlensäure fallt das Oxyd als basisches Bleicarbonat aus, in dem Maße, wie das Bleiweiß sich bildet, nimmt die Basizitat der Lauge ab, und wenn alles vorher gelöste Bleioxyd ausgefällt ist, bleibt nur die zur Lösung benutzte neutrale Bleiacetatlauge zurück, welche, wie jede Bleiacetatlauge, infolge Hydrolyse sauer reagiert

Dieser Zeitpunkt ist durch Kontrolle mit einem Reagenspapier, Lackmus oder Curcuma, leicht zu erkennen und darauf die Kohlensäurezufuhr abzustellen

Das ausgefällte Bleiweiß wird durch Dekantieren und Filtrieren von der Mutterlauge getrennt, und diese wird neuerdings zum Lösen von Bleioxyd verwendet. Die Waschlaugen werden konzentriert, bis ihr *Vol.-Gew* 1,068 beträgt. Das Bleiweiß wird mit verdunnter Sodalösung nachgewaschen

Die umständliche wiederholte Reinigung, Siebung, Naßmahlen und Schlammen fallen fort, da das aus klarer Losung gefällte Bleiweiß rein ist und die zu fallende Lauge durch Dekantieren leicht von ungelostem Bleioxyd zu trennen ist

Das eingebrachte Blei bzw. Bleioxyd wird nahezu restlos in Bleiweiß umgesetzt, u. zw. in wenigen Stunden. In weniger Tagen als früher Wochen oder Monaten ist das Blei in Bleiweiß verwandelt.

Das so erhaltene Bleiweiß zeigt dieselbe chemische Zusammensetzung wie das Kammerbleiweiß, ist also nicht, wie früher öfter behauptet wurde, neutrales Bleicarbonat. Vgl Analysen bei GMELIN-KRAUT, oben zitierte Ausgabe, Bd. **4**, 452, KALKOW, *Ztschr. angew Chem* **24**, 400 [1911], SCOTT, *Farben Ztg* **12**, 203 Aus basischer Bleiacetatlosung kann Kohlensäure überhaupt nur basisches Carbonat fallen (MUSSPRAT [1874], Bd **1**, 1207) Die fruhere Annahme, daß die saure Reaktion bei Beendigung der Fallung die Anwesenheit von basischem Bleicarbonat ausschließe, ist von KALKOW berichtigt (*Ztschr angew. Chem.* **24**, 400 [1911]); im ubrigen braucht die saure Reaktion nicht die Anwesenheit freier Säure in dem Sinn anzuzeigen, daß freie Essigsaure infolge Zersetzung des Acetats vorhanden sei; denn bekanntlich reagiert auch eine neutrale Bleiacetatlosung sauer infolge Hydrolyse.

Die Gefahr, daß neutrales Bleicarbonat entsteht, ist bei allen Bleiweißverfahren vorhanden, wenn zu lange Kohlensäure eingeleitet wird, man kann aber bei den nassen oder Fallungsverfahren leichter den Fehler wieder gut machen, indem man das überfallte Bleiweiß einige Zeit mit basischer Bleiacetatlauge verruhrt oder nur

dann stehen läßt (s. BARRESWIL, J. Pharm. [2] **22**, 291 und *Jahrber. Chem.* **1852**, 778, sowie HAUSER, *Farben Ztg.* **15**, 2476 [1910]), während man bei anderen Verfahren diese Lauge nicht zur Hand hat. Ein neues Verfahren der HOLZVERKOHLUNGS-IND.-A.-G., Konstanz, geht sogar direkt dazu über, zuerst Bleiweiß mit zu hohem Kohlensäuregehalt herzustellen und diesen dann nachträglich zu verringern durch Bleiweißsuspension mit Acetatlauge.

Um die Verwendung von Bleioxyd zu umgehen und direkt vom Blei auszugehen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen.

Anlehnend an die Gewinnung von Kupfervitriol hat man Haufen granulierten Bleis mit Essigsäure überrieselt und in offenen und geschlossenen Gefäßen die Säure mit Pumpen oder Druckluft abwechselnd über das Blei laufen lassen, ev. unter besonderer Zuführung von Luft. Die mit der Lauge benetzten Bleihaufen oxydieren sich, der Luft ausgesetzt, unter Wärmeentwicklung, und das gebildete Oxyd löst sich dann bei neuer Überflutung in der Lauge (*A. P.* 160 [1837] PHILIPPS, *E. P.* 7192 [1897] TREBERTROCKNUNG A. G., *D. R. P.* 402 791 u. a. m.). Mit Trommelbewegung oder in Schaukeltrögen arbeitet das *F. P.* 537 325 [1921] der NATIONAL LEAD Co.

Abb. 192. Querschnitt durch eine Niederschlagsbleiweißfabrik

WULTZE brachte im *D. R. P.* 173 105 [1904] die Neuerung, unter Druck zu lösen (WENTSKI, *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 2258 [1910]; BLEIWEISSKARTELL, ibid. **24**, 209, KALKOW, ibid., 400 und 782). *D. R. P.* 292 960 verbesserte das Verfahren, indem es das Blei, welches WULTZE mit der Löseflüssigkeit überdeckte und gewissermaßen erstickte, zum größeren Teil über die Flüssigkeit hob und durch die von der Druckluft hochgewirbelte Löseflüssigkeit berieseln ließ. Dieses Verfahren wird jetzt in mehreren Fabriken ausgeübt. Das *D. R. P.* 441 112 berücksichtigt die Wärmebildung bzw. -zufuhr bei der Lösung.

Die Abb. 192 gibt den schematischen Querschnitt durch eine Niederschlagsbleiweißfabrik, welche mit Lösung und Fällung unter Druck arbeitet. Das Blei wird im Schmelzkessel *a* geschmolzen und in möglichst lockere Form, Fäden, Granalien u. s. w. gebracht. Es wird in dieser Form in das Lösegefäß *b* geworfen (Abb. 193) und hier mit der Löseflüssigkeit, Essigsäure oder Bleiacetatlösung, und Luft oder Sauerstoff, der durch den Stutzen *b'* eintritt, behandelt. Die Lösung wird zum Klären in den Bottich *c* gedrückt und gelangt von hier in den Fällapparat *d*. Die Kohlensäure tritt durch den Stutzen *d'* in den Fällapparat ein. Das gefällte Bleiweiß wird mitsamt der Mutterlauge in den Dekantierbottich *e* gedrückt und kommt von hier aus nach dem Dekantieren der klaren Mutterlauge durch das Druckfaß *f* in die Filterpresse *g*. Das Filtrat wird im Bottich *h* aufgefangen und dient ebenso wie die dekantierte Lauge von Bottich *e* zum erneuten Lösen von Blei in *b*. Das Bleiweiß kommt aus der Filterpresse zum Trocknen oder zum Naßreiben mit Öl (Abb. 194).

Dem Fällungsbleiweiß ist oft nachgesagt, daß es in einigen Eigenschaften, die die Güte des Farbstoffes bedingten, denen des Kammerbleiweißes nachstehe, z. B. in der Deckkraft und Dichte. Um diesen Mängeln – über deren Berechtigung hier nicht gesprochen werden soll – abzuhelfen, sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Alle angeblichen Verbesserungen werden in der Art der Fällung gesucht und bezwecken eine Änderung der physikalischen Beschaffenheit des Niederschlags, denn chemisch entspricht er ja bei normalen Verhältnissen der Idealformel des Bleiweißes.

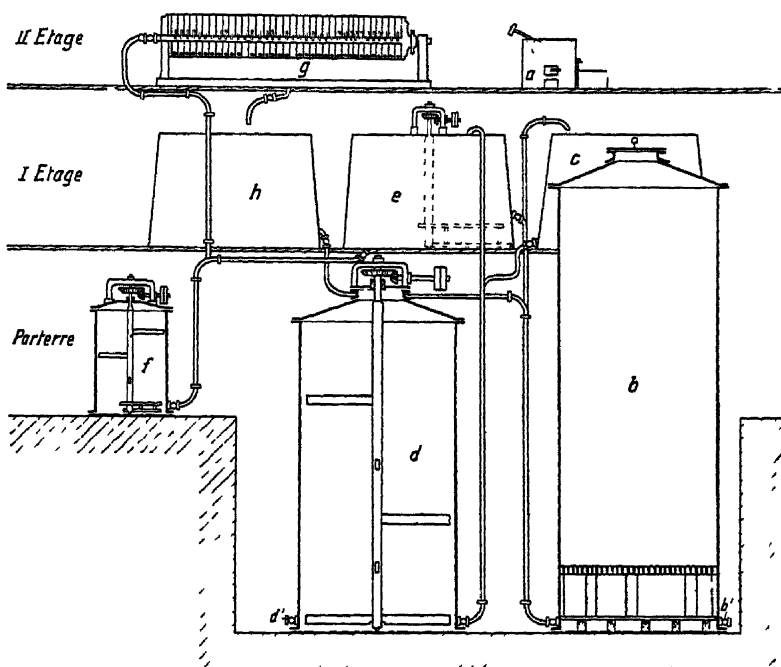



Abb. 193. Haufen geschmolzenen Bleis zum Beschicken des Loseapparates. Links Wasserkasten mit Transportband und Auswurf des geschmolzenen Bleis.

So ist vorgeschlagen, kalt auszufallen, *O. P.* 101 304, und in konzentrierter Lauge, wahrend von anderer Seite heiße Fallung, u zw. in verdunnter Lauge, vorgeschlagen ist *D. R P.* 181 399 will mit Uberdruck fallen, und im *O. P.* 98682 verspricht sich der Erfinder einen Vorteil, wenn er, anstatt das Gas in die basische Losung einzuleiten, umgekehrt die Flussigkeit in einem gaserfullten Raum zerstaubt *D.P.a* R 52749 erhofft durch angeblich katalytische Wirkung von Blei und Kohle bei der Fallung einen Erfolg, der ihr jedoch von SACHER (*Farbe und Lack* **1925**, 4, 326) theoretisch und praktisch abgestritten wird.

An Stelle gasformiger Kohlensaure wird auch vielfach Alkalicarbonat zur Fallung benutzt, u. zw Bicarbonat und neutrales Carbonat zusammen, z. B. *D R P* 269 557, CARTER, WHITE & W PATTERSON, London Die Mutterlauge kann naturlich nicht wieder zum Losen benutzt werden, und die Gewinnung von Natriumacetat ist bei der Verdunnung durch die Waschlaugen kaum lohnend.

3. Wahrend beim Kammerverfahren Bleiacetat Zwischenprodukt, beim nassen Verfahren Lösungsmittel ist, wirkt es beim englischen, hebräischen oder russischen u. a. Verfahren als Mittler zwischen Bleioxyd und basischem Bleicarbonat, indem wenige (2—6) Prozent Bleiacetat, einem wässerigen Teig von Bleioxyd zugesetzt, genügen, die Umsetzung des Bleioxydes bei Einwirkung von Kohlensäure und geeigneter Mischung in basisches Carbonat durchzuführen (FALK, *Chem.-Ztg.* **34**, 557 [1910]).

In Rußland wird die Arbeit in primitiver Weise durch Verkneten mit der Hand und Ausbreiten des Teiges auf stoffbespannten Hurden in Zimmern mit offenen Kohlenfeuern ausgefuhrt, in England maschinell in Trommeln FALK fuhrt im *D R P.* 241 005 neutrales Bleicarbonat, welches er durch Ausfallung von neutralei Bleiacetatlauge mit Soda gewonnen hat, unter Zusatz von 6% Bleiacetatlosung und Bleiglatte in basisches Carbonat uber Im *D R. P* 265 910 verwendet er anstatt Glatte metallisches Blei unter gleichzeitiger Oxydation durch Luftdurchblasen unter Druck *D R. P* 321 519 von THOMPSON arbeitet ahnlich, BARTON fuhrt im *E P* 21662 [1910] seine bekannte Bartonglatte (s unter Glatte und Mennige) unter Zusatz von Acetat und Einleiten von Kohlensaure in Bleiweiß uber, ZDENKO PESKA, Prag, im *D R P* 158 309 desgleichen.

4. Die elektrochemischen Verfahren von BROWN, GARDENER, CHAPLIN, TIBBIT, OETTLI, LUKOW u. a. haben trotz ihres eleganten Aussehens und trotz der allgemeinen Ansicht, daß sie eine Verein-

Abb 194
Dreiwalzenstuhl zum Glatten des Olbleiweißes

fachung und Beschleunigung des Prozesses herbeiführen würden, keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Dies liegt in der Hauptsache wohl daran, daß die eigentliche Bildung von Bleiweiß, die Fällung des Carbonats aus der Lösung durch Kohlensäure, also der primäre Vorgang, sich unabhängig vom elektrochemischen Prozeß in besonderer Zelle vollzieht und nur die Herstellung der Lösung elektrochemisch geschieht. Als Elektroden dienen Weichblei, Hartblei, Kupfer, Aluminium, auch Platin, als Elektrolyte Alkalinitrate, Chlorate, Acetate, Kochsalz, auch Carbonate Während an der Anode abgespaltene Stickoxyde, Chlor oder Säureradikale das Blei lösen, führt das andererseits entstandene Alkali es in Hydroxyd über. Im Bad entstehende oder in dasselbe eingeleitete Kohlensäure bildet das Bleiweiß, oder die löslichen Bleisalze werden im gesonderten Gefaß mit kohlensauren Salzen umgesetzt. Es ist wiederholt von Versuchsanlagen berichtet worden, aber zu einer dauernden Fabrikation ist es bis heute nicht gekommen.

5. Es folgen die Verfahren, welche eine Sonderstellung einnehmen, u. zw. zuerst diejenigen, welche ohne Hilfe einer Säure arbeiten.

In den Vereinigten Staaten Amerikas arbeiten die ACME WHITE LEAD & COLOR WORKS in Detroit nach dem „MILD"-Verfahren (s. *Farben Ztg.* **16**, 1295 [1911]; *A P.* 978 122, *Chem.-Ztg. Repert.* **35**, 192; *A. P* 1 002 248, LUDDINGTON, MARSHAL & ELLIS, *Farben Ztg* **17**, 39). Geschmolzenes Blei wird in einem „Atomizer" durch Dampfstrahlgebläse oder nach *D.R.P.* 230 543 durch eine dem Desintegrator ähnliche Schneidemaschine, welcher es bereits zerkleinert im Wasserstrom zugeführt wird, zerstäubt. Der im Wasser schwebende Bleistaub wird in einen „Oxydiser" gepumpt und hier unter Druck mit eingeblasener Luft oxydiert, wobei sich eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt Nach 24—36 ^{h} ist die Oxydation durchgeführt, und in einem Schwemmsystem wird das nichtoxydierte Blei vom oxydierten getrennt. Das erstere macht den Oxydationsprozeß, mit frischem Blei gemischt, noch einmal durch, das oxydierte Blei (etwa 80%) wird dem „Carbonisator" zugeführt. Durch Aufquellen und Weißwerden macht sich der Ubergang in Bleiweiß bemerkbar. Die Kohlensäurezufuhr ist genau zu kontrollieren, um ein Übercarbonisieren zu neutralem Carbonat zu vermeiden Da keine fremden Salze vorhanden, erübrigt sich bei diesem Verfahren ein Waschprozeß, und der Bleiweißschlamm kann sofort getrocknet werden.

In einem Verfahren von BISCHOFF, das in Brimsdon in England benutzt wird (CARO, Welt der Technik, Verlag Elsner **1907**, 252), wird Bleioxyd durch Wassergas (MOND-Gas) zu Bleisuboxyd reduziert und in wässeriger Suspension, wobei es sich in Bleioxydhydrat umwandelt, mit Kohlensäure behandelt

Im *D R. P.* 444 431 behandelt TH. GOLDSCHMIDT, Essen, kolloiddisperses Bleioxyd, welches nach *D R. P.* 439 795 gewonnen ist, ebenfalls in wässeriger Aufschwemmung mit Kohlensäure ohne Zusatz von Acetat.

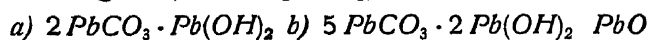
Die folgenden Vorschlage sind mehr oder minder interessant, aber unseres Wissens ohne Erfolg in der Praxis geblieben MAC IVOR schlagt Ammoniumacetat als Losemittel fur Bleiglatte vor, das sich abspaltende Ammoniak bindet er mit Kohlensaure und fallt dann mit Ammoniumcarbonat das Bleiweiß WALLER, *D R P* 74132, will Weißbleierz – naturliches Bleicarbonat – mit Ammoniumacetat auslaugen und bei der Umsetzung gleich das zum Fallen notige Ammoniumcarbonat erhalten KUBEL *D. R. P* 36 764, nimmt Magnesiumacetat, HOF und RINK (*Chem-Ztg* **33**, 1077 [1909]) verwenden Chlormagnesiumlauge FRANZEN, *D R P* 244 509, lost in Aminosauren oder Gemischen von solchen, welche bei der Hydrolyse von Eiweißkorpern entstehen BAHE & RITTER, *D R P* 198 072, verwenden Zucker, Melasse und Alkali als Losemittel fur Bleiglatte MAC ARTHUR, *D R P* 83626, nimmt Alkalitartrat, BLUNDSTONE, *E P* 8820, Milchsaure In der *D P a* S 48 479 empfehlen SOC CAMUS, DUCHEMIN & CO, Paris, der „Billigkeit" halber Essigsaureester, Methylacetat

Es gibt dann noch Vorschlage, die sich mit der angeblichen Verbesserung von Bleiweiß befassen, so wird im *E P.* 376 (1861) der Zusatz von Borax zur Hebung der Deckkraft geschutzt, im *D R P* 81008 der Zusatz von Glycerin, um das Dickwerden zu verhuten SANDERSON, *D R P.* 111 820, schlagt eine Zentrifuge zum besseren Entwassern beim Naßabreiben von Olbleiweiß vor, und HARTMANN will in *D R P* 141 883 das *spez Gew* erhohen, indem er das Bleiweiß durch enggestellte Walzen, unter hohem Druck, durchgehen laßt GENTHE, *D R P* 236 331, behauptet, durch langeres Erhitzen der wasserigen Suspension gefallten Bleiweißes eine Verdichtung zu erzielen

Nach dem *F P* 419 470 [1910] behandelt RAMAGE basische Bleiverbindung, Bleiweiß, Mennige mit einer gesattigten organischen Saure, am besten Fettsaure (z. B Stearinsaure), so daß der in den

Verbindungen enthaltene Sauerstoff oder das Hydroxyl durch das Saureradikal ersetzt wird Die Farbe soll dadurch besonders gut und glanzend auftrocknen

Eigenschaften· Das Bleiweiß besteht normalerweise aus 2 *Mol.* Bleicarbonat und 1 *Mol* Bleihydroxyd. Es können auch noch andere Verhältnisse zwischen Carbonat und Oxyd auftreten, z. B 3 *Mol.* Bleicarbonat und 1 *Mol* Oxyd, ferner 4 *Mol.* Carbonat und 2 *Mol* Oxyd, welches das doppelte Molekulargewicht des gewöhnlichen Bleiweißes darstellt, und schließlich 5 *Mol* Carbonat und 2 *Mol.* Oxyd bzw. nach FALK (*Chem.-Ztg.* **34**, 567 [1910]) $5\,PbCO_3 \cdot 2\,Pb(OH)_2 \cdot PbO$. Das *spez. Gew.* von Bleiweiß ist nach SCOTT (*Farben Ztg* **12**, 169) 6,571. Das Bleiweiß ist amorph, unter dem Mikroskop zeigt es sich aus sehr kleinen Kugeln oder Körnern zusammengesetzt (SACHER, *Chem.-Ztg* **34**, 1263 [1910]).

a) $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ b) $5\,PbCO_3 \cdot 2\,Pb(OH)_2\ PbO$

	a)	b)
PbO	86,32	87,45
CO_2	11,36	10,78
H_2O	2,32	1,76

Nach FALK (*Chem.-Ztg.* **1910**, 567) ist Bleiweiß ein Derivat der Orthokohlensäure (I); vgl. dazu die in *Farben Ztg* **26**, 2595 gegebene Formel (II)

I

$$Pb\left(O-C\begin{matrix}\diagup OH \\ -O \\ \diagdown O\end{matrix}\!>\!Pb\right)_2$$

II

$$Pb(CO_3-Pb-OH)_2$$

Folgende noch mögliche Formeln seien ferner aufgefuhrt, neben dem neutralen Carbonat.

		CO_2 (%)	PbO (%)			CO_2 (%)	PbO (%)			CO_2 (%)	PbO (%)
1.	$PbCO_3$	16,48	83,52	4	$3\,PbCO_3Pb(OH)_2PbO$	10,43	88,14	7	$5\,PbCO_32Pb(OH)_2$	12,10	85,91
2	$PbCO_3PbO$	8,98	91,02	5	$5\,PbCO_32Pb(OH)_2PbO$	10,78	87,45	8	$3\,PbCO_3Pb(OH)_2$	12,67	85,60
3	$PbCO_3Pb(OH)_2$	8,66	87,79	6	$2\,PbCO_3Pb(OH)_2$	11,36	86,32	9	$4\,PbCO_3Pb(OH)_2$	13,44	85,18

Die Farbe von Bleiweiß ist weiß, manchmal mit einem schwachen Stich ins Gelbliche oder Rotliche Es löst sich unter Entwicklung von Kohlensaure in Essigsäure und Salpetersaure, ferner auch in kalter *konz* Natronlauge, beim Erhitzen mit dieser farbt es sich gelb unter Bildung von Bleioxyd In Salzsäure lost es sich in der Hitze zu Chlorblei, das beim Erkalten auskrystallisiert. Schwefelsaure setzt es in schwefelsaures Blei um Bleiweiß ist empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, der es in braunschwarzes Schwefelblei umwandelt. Mit chromsaurem Alkali bildet sich Chromgelb Es ist unlöslich in Wasser und organischen Losungsmitteln Seine Neigung zur Aufnahme von Ol ist so stark, daß man nasses Bleiweiß durch Mischen mit Leinol entwassern kann. Dies beruht auf einem kolloiden Vorgang, indem die Adsorption bzw. Benetzbarkeit für Ol großer ist als fur Wasser, auch die Begunstigung des Vorganges durch Olsäure bzw die Nichtentwasserung beim Fehlen von Ölsaure ist kolloidchemisch erklärbar. Mit dem Ol bildet Bleiweiß Bleiseifen, und die großere Haltbarkeit des Bleianstriches beruht auf der Schwerloslichkeit dieser Seifen gegenüber der leichteren Loslichkeit der Zinkseifen (*Farben Ztg.* **26**, 2595) Bei etwa 155° verliert das Bleiweiß chemisch gebundenes Wasser, bei 183° entweicht Kohlensäure Bei dieser Temperatur fangt das Bleiweiß auch an, sich gelb zu färben und in Bleigätte bzw Mennige uberzugehen Im Dunkeln vergilbt Bleiweiß, gewinnt aber bei langerer Belichtung das Weiß zurück Wenn Bleiweiß sehr hart ist, so deutet dies auf Bleizuckergehalt hin, etwaiges Eindicken vom Olbleiweiß kann die Folge eines Wassergehaltes, aber auch spontaner Seifenbildung sein. Die Verhältnisse sind noch nicht geklärt (MEISTER, *Farben Ztg.* **16**, 711) GARDNER (*Farbe und Lack* **1925**, 396) sucht die Hauptursache der jeweiligen Beschaffenheit des Öls zuzuschreiben, doch auch Anwesenheit von Alkali wirkt ungünstig

SACHER (*Chem.-Ztg* **34**, 647 [1910]) stellte fest, daß Schwefelwasserstoff nur wenig das kohlensaure Blei angreift, sondern hauptsächlich das Bleihydroxyd im

basischen Bleicarbonat. E. TAUBER (*Chem.-Ztg.* **34**, 1126 [1910]) fand, daß eine Gefahr der Schwärzung des Olbleiweißes in der Kunstmalerei nicht besteht, da die Oxydationsprodukte der trocknenden Ole ev. geschwärztes Bleiweiß bleichen, und daß bei alten Gemalden durch Einwirkung des Sonnenlichts das vergilbte Bleiweiß wieder den ursprünglichen Ton zurückerhalt.

Analyse. Bei einer Untersuchung von Bleiweiß (W G. SCOTT, *Farben Ztg.* **12**, 102 [1906/07]) ist zuerst der ev Wassergehalt des Olbleiweißes und der Olgehalt festzustellen. Nach dem Entolen werden Bleigehalt bestimmt, Kohlensaure, Wasser, Fremdstoffe, freie Essigsaure, Bleizucker, metallisches Blei und Bleiglatte, *spez Gew*, Deckkraft, Farbton, Haltbarkeit

Der Wassergehalt (Feuchtigkeit) wird durch Trocknen im Schalchen bei 100–110° bestimmt. Er gilt als schadlich, wenn er uber 0,5% betragt. Der Olgehalt wird durch Extraktion mit Äther im SOXHLET-Extraktionsapparat bestimmt Das Olbleiweiß wird hierzu mit Glaskugeln oder Sand vermischt, um es zu lockern. Die Extraktion muß etwa 4–6 h dauern Das Ol wird nach Abdestillation des Äthers kalt gewogen. Schneller, aber nicht so genau, kann man den Olgehalt ermitteln, wenn man etwa 3 *g* Substanz mit 10 *cm*³ Chloroform in einem Becherglas löst, dann nach Zusatz von 50 *cm*³ absolutem Alkohol filtriert und die Prozedur noch einmal wiederholt Er schwankt in der Handelsware von 7–12 Tl in 100 Tl Olbleiweiß Das Blei wird als Bleioxyd durch leichtes Gluhen im Porzellantiegel (genau und schnell), als Schwefelblei, Bleisulfat oder durch Ausscheidung durch metallisches Zink, auch durch Elektrolyse bestimmt, die Kohlensaure durch Zersetzung des Bleiweißes mit Saure oder Hitze entweder durch Gewichtsverlust oder durch Auffangen und Wiegen im Kaliapparat oder durch Messung des Volumens. Das chemisch gebundene Wasser wird durch Erhitzen im Verbrennungsrohr unter Überleitung von trockener Luft ausgetrieben und in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Der Nachweis von Fremdstoffen gestaltet sich begreiflicherweise, da samtliche weißen Korper als Verfalschung darin sein konnen, sehr mannigfaltig. Der nächstliegende Schwerspat ist leicht festzustellen als Ruckstand bei der Losung in Saure. Olbleiweiß ist vorher zu entolen Lithopone verrät sich durch Schwefelwasserstoffgeruch bei der Ansauerung bzw durch Schwarzung des Bleiweißes. Bleizucker laßt sich leicht durch Wasser aus dem Bleiweiß ausziehen und im Filtrat durch chromsaures Kalium nachweisen, Bleiglatte, welche dem Bleiweiß einen gelblichen Ton verleiht, durch Ausziehen mit Bleiacetatlosung; metallisches Blei ist durch das Auge leicht kenntlich Gelbfarbung durch Eisen ist leicht durch Blutlaugensalz nachzuweisen

Die Deckkraft ist bei dem Bleiweiß wohl die am meisten geschatzte Eigenschaft, besonders deshalb, weil sie sofort beim Streichen in die Augen fallt, wahrend die Haltbarkeit naturgemäß erst nach Jahren zur Geltung kommt Die Deckkraft (EIBNER, *Farben Ztg.* **13**, 1238 [1908]) wird entweder durch die Anstrichmethoden oder Mischmethoden bestimmt Bei der Methode mit einmaligem Anstrich werden gleiche Gewichtsmengen bei moglichst gleichmaßiger Deckung aufgestrichen, der Farbstoff, welcher die großere Flache bedeckt, hat die hohere Deckkraft Bei der Methode mit mehrmaligem Anstrich werden gleichgroße Flachen mit den zum Vergleich herangezogenen Farbstoffen bis zur vollig gleichen Deckung mehrmalig gestrichen; die geringste verbrauchte Gewichtsmenge entspricht dem deckkraftigsten Farbstoff.

Bei der Mischungsmethode (EIBNER, *Farben Ztg* **16**, 1518 [1911]) geht man von gleichen Gewichtsmengen der zu prufenden Farben aus und mischt diese mit gleichen Mengen einer dunklen Farbe (Ruß oder Ultramarinblau) Der hellere Ton zeigt den besser deckenden Farbstoff an, was besonders nach Mischung mit Ol beim Aufstreichen hervortritt SACHER (*Farben Ztg* **29**, 79) erklart die Mischmethode als die beste an Schnelligkeit, Genauigkeit und Zuverlassigkeit Diese Methode erzielt brauchbare Resultate nur bei Farbstoffen, welche sich im *spez Gew* nahestehen, also nicht beim Vergleich von Zinkweiß oder Lithopone mit Bleiweiß Einen Meßapparat zur Deckkraftbestimmung hat BECK, Koln konstruiert (*Farben Ztg* **15**, 2315 [1910]) und einen einfacheren WOLFF, Berlin (*Farben Ztg* **16**, 2577 [1911]) Neuerdings haben die Vereinigten Staaten (*Farbe und Lack* **1926**, 134) und England Normen-Lieferbedingungen herausgegeben (Brit Eng Stand Assoc N 239 und 241), bei denen die Deckkraft mittels der Mischmethode bestimmt wird

Technische Verwendung Das Bleiweiß findet in der Technik die Hauptverwendung als Olfarbe. Nur in der Kunstmalerei wird es noch als Wasserfarbe benutzt In der Lackindustrie spielt es eine untergeordnete Rolle als Substrat fur organische Lackfarben. Minderwertiges Olbleiweiß wird in der Kittindustrie verwertet Außer als Olfarbe dient es auch wesentlich als Spachtelmasse, z B bei der Herrichtung lackierter Kutschen und Autos Trocknes Bleiweiß wird in der Topferei zur Emaillefabrikation fur Glasuren verwendet Schließlich dient es als Ausgangsmaterial fur Orangemennige und in geringem Maße als Grundstoff fur Salben in der Drogerie

Da den Malern das Anreiben von trockenem Bleiweiß mit Ol von Hand durch Bundesratsverordnung vom 27 Juni 1905 untersagt ist, so wird Bleiweiß in Deutschland fast nur noch als Olbleiweiß gehandelt Pulverbleiweiß wird lediglich von Großhandlern zum Export bezogen oder zur eigenen Verarbeitung auf Olbleiweiß, bevor es in den Kleinhandel kommt Als Ol dient in Deutschland gebleichtes Leinol,

zweckdienlich ist jedes helle Öl, welches gute Trockeneigenschaften besitzt; es finden demnach auch andere Öle Verwendung wie rohes Leinöl (Holland), Sonnenblumenöl (Rußland), Maisöl (Vereinigte Staaten), Mohnöl, Nußöl und neuerdings auch Sojaöl. Die Fabriken liefern das Ölbleiweiß in dicker, butterähnlicher Konsistenz; der Verbraucher muß es erst durch Zusatz von weiterem Öl und Terpentin streichfertig machen.

Handelsprodukte. Bleiweiß wird nicht nur als technisch reines Produkt gehandelt, neben ihm existieren drei im deutschen Handel als Norm betrachtete Beisorten, welche mit I, II und III „V" (Verschnitt) bezeichnet werden und je 25, 50 und 75 Tl. Schwerspat in 100 Tl. fertiger Ware enthalten. Während Schwerspat an sich keine Ölfarbe ist, ist er seit uralten Zeiten ein bewährtes Verschnittmittel billiger Art für Bleiweiß (vgl. darüber auch Malerzeitung, Leipzig, **32**, 247 [1911] sowie *Farben Ztg.* **14**, 158).

Aus diesem Grunde waren auch früher die Marken Venetianerweiß, Hamburgerweiß, Genueserweiß und Holländisches Bleiweiß gangbar, welche sich nur durch ihren Gehalt an Schwerspat voneinander unterschieden. Da Schwerspat billiger als Bleiweiß ist, so sind auch die Beisorten, abgestuft nach ihrem Schwerspatgehalt, entsprechend billiger. Von Verfälschung oder Betrug ist also unter diesen Umständen, da die Beisorte auf jedem Faß als solche gekennzeichnet wird, nicht zu reden.

Kremserbleiweiß, unter welcher Bezeichnung ein besonders weißes Bleiweiß, früher angeblich aus der Stadt Krems in Österreich, gehandelt wird, ist infolge von Bleizuckerzusatz sehr hart. Es wird nur in der Kunstmalerei oder zum Satinieren bestimmter Papiere benutzt und kommt in Pulverform, meistens aber in 4eckigen in Papier eingeschlagenen Stücken ($^1/_2$ *kg*) oder auch in Hütchen, welche Zuckerplätzchen ähnlich sehen, in den Handel.

Schieferbleiweiß oder Stückenbleiweiß wird das Bleiweiß genannt, bevor es gemahlen wird. Es kommt auch in dieser Form in den Handel.

Das Bleiweiß wird in Fässer verpackt von 100–500 *kg* Inhalt, kleinere Mengen in Blechbüchsen (Hobbocks), nur das Kremserweiß wird, um seinen besonderen Stand zu kennzeichnen – es kostet etwa 25–50% mehr als gewöhnliche Handelsware – in Kisten verpackt. Die Fässer für Pulverware werden – um Verstaubung zu vermeiden – mit Papier ausgeschlagen. Die Ölbleiweißfässer werden vor der Benutzung zweimal ausgestrichen, um ein Eindringen des Öles vom Ölbleiweiß späterhin zu verhindern.

Hygienisches. Alle Bleifarben sind giftig, und jede Person, welche mit ihnen bei der Herstellung oder Verarbeitung in Berührung kommt, ist der Vergiftung ausgesetzt. Beim fertigen Ölanstrich ist die Giftigkeit allerdings durch das Festhalten des Anstriches an seiner Unterlage aufgehoben, da die Vergiftung lediglich durch den Mund, Magen und Darm erfolgt und eine Gefahr hierdurch bei einem Möbel- oder Tür- oder Fassadenanstrich nicht gut entstehen kann. Die Verwendung von Bleifarben ist in den Verordnungen bezüglich des Verkehrs mit bleihaltigen Gegenständen, welche wie Kochgeschirre, Spielzeug oder Genuß- oder Gebrauchsmittel (Schminke) Veranlassung zu Bleivergiftung bieten könnten, durch die Bundesratsverordnung vom 14. Mai 1879 (RGBl. 145) und vom 25. Juni 1887 (RGBl. 273) für Deutschland geregelt worden. Die Maler und Lackierer sind in der Bundesratsverordnung vom 27. Juni 1905 (RGBl. 555) bedacht und die Bleifarbenfabriken in der Verordnung vom 26. Mai 1903 (RGBl. 225) und vom 27. Januar 1920, in der unter anderem das Naßanreiben von Bleiweiß mit Öl verlangt wird.

Schon vor dem Krieg wurde von Frankreich und Belgien ein Gesetz angenommen, welches von 1915 an die Verwendung von Bleiweiß fast völlig verbot und die Herstellung nur wenigen Fabriken erlaubte.

Nach dem Krieg versuchte Frankreich auf dem Weg über das Internationale Arbeitsamt in Genf dieses Verbot auch den anderen Ländern aufzulegen. Dieser Versuch scheiterte am Widerspruch Englands, Deutschlands und der Vereinigten Staaten, es kam indes 1921 die Genfer Bleiweißkonvention zustande, nach welcher die ratifizierenden Länder sich verpflichten, nach einer Übergangsfrist von 6 Jahren nach der 3. Tagung der Internationalen Arbeitskonferenz das Bleiweiß für Innenanstrich – ausgenommen Fabriken und Bahnhöfe – zu verbieten, und eine Reihe weiterer Schutzmaßregeln für das Anstreichergewerbe zu erlassen. Diese Schutzmaßregeln nicht nur für die Maler, sondern auch für die Arbeiter, die es herstellen, hat Deutschland schon lange eingeführt.

Es handelt sich um fortlaufende ärztliche Kontrolle und Reinlichkeitszwang, Stellung von besonderer Kleidung, Waschzwang, Verbot von Essen, Trinken und Tabaksgenuß in Arbeitsräumen, beschränkte Arbeitszeit für besonders gefährliche Arbeit (Oxydierkammer), Verbot, Jugendliche und Frauen zu beschäftigen. Der Arzt hat die Arbeiter vor der Aufnahme auf ihre Eignung zu prüfen und das Recht, sie jederzeit wegen Erkrankung oder besonderer Empfänglichkeit für Blei auszuschließen.

Die Bleivergiftung geschieht hauptsächlich durch Aufnahme von Bleiweiß durch den Mund und die Verdauungsorgane, in zweiter Linie durch Atmung und Lunge, durch die Haut nur ausnahmsweise (Zentralbl. f. Gewerbehygiene **1924**, 23, SCHMIDT, „Über Bleivergiftung").

Nicht jede Bleiaufnahme führt schon zu Vergiftungserscheinungen, die Krankheit äußert sich in erster Linie durch Verdauungsstörungen, hartnäckige Verstopfung, Kolikschmerzen infolge Krampfes des Darmes, Erbrechen, auch durch Brechdurchfall, diese Erscheinungen treten oft sehr heftig und schmerzhaft auf, vergehen aber rasch und hinterlassen kein Siechtum. Erst bei chronischer Vergiftung, die aber infolge der heutigen Kontrolle im Fabrikgewerbe kaum mehr eintritt, treten Muskellähmungen oder Nervenschädigungen, auch Nierenerkrankung und Gicht ein. Von den Muskeln werden die am meisten gebrauchten zuerst betroffen, die Streckermuskeln an den Fingern und Handgelenk.

Schwere Fälle, wie sie in den Kampfschriften gegen Bleiweiß beschrieben und abgebildet werden, liegen Jahrzehnte zurück oder kommen in der Heimindustrie am Balkan (Töpferei) oder in

Landern vor, die noch nichts von Sozialhygiene kennen. Die Diagnose fur Bleivergiftung ist nicht immer leicht, da akute Verdauungsstorungen oder Rheumatismus ahnliche Erscheinungen hervorrufen Ein erstes Zeichen der Bleiaufnahme ist der blaugraue Bleisaum am Zahnfleisch und fahle Gesichtsfarbe.

SCHONFELD, Leipzig, empfahl 1921 im Zentralbl. f Gewerbehygiene, S 3, zur Prüfdiagnose die mikroskopische Blutuntersuchung auf basophile, gekornte Blutkorperchen, die zuerst allgemeinen Anklang fand LEHMANN, Wurzburg, machte aber 1925 schon darauf aufmerksam, daß die Zahl der gekornten Blutkorperchen bei dem gleichen Patienten zu verschiedenen Tageszeiten schwankt, und LEHMANN, Jena, stellt 1925 im *Arch. Hygiene*, S. 321, fest, daß gekornte Blutkorperchen nicht nur bei Bleiaufnahme, sondern auch bei der Aufnahme von Alkohol, Glycerin, Zement-, Brikett- oder kohlensaurem Kalkstaub in gleicher Weise festzustellen sei Hierdurch wird der Wert der entscheidenden Blutuntersuchung naturlich beschrankt SCHMIDT, Halle a d S (Zentralbl. f Gewerbehygiene **1927**, 180) bespricht den gegenwartigen Stand der Forschung uber die Ursachen der Bleiwirkung und gibt den Weg einer chemischen Mikroanalyse an

„Die Bleiweißfrage ist meist eine Reinlichkeitsfrage“ sagt KÖLSCH, Munchen, und LEHMANN, Wurzburg, hat in der Broschure „Die deutsche Bleifarbenindustrie vom Standpunkt der Hygiene“, Verlag Springer, Berlin 1925, festgestellt, daß dank den Schutzmaßregeln die Erkrankungsziffer in der Bleifarbenindustrie nicht höher sei als in anderen Betrieben, z B. Baugewerbe. Absolut harmlos ist der farbige Olfarbenbleiweißanstrich, und es zeugt von Unkenntnis der Berichterstatter, wenn von Zeit zu Zeit Bleierkrankungen auf Ausdunstungen von Bleiweißanstrichen zuruckgeführt werden (ARMSTRONG und KLEIN, *Farben Ztg.* 18, 2421)

Die Behandlung Bleierkrankter muß dem Arzt überlassen werden. Bei Verstopfung wird Opium gegeben, um den Krampf zu losen Verhutung von neuer Bleiaufnahme ist das Wesentliche; das Blei scheidet sich mit der Zeit von selbst aus dem Korper aus.

Die Literatur uber Bleivergiftungen ist groß, unter anderem· LEYMANN, Die Bekämpfung der Bleigefahr in der Industrie. Verlag Fischer, Jena 1908, und „Bleiliteratur“, zusammengestellt im Institut fur Gewerbehygiene, v ELSE-BLÅNSDORF, 1922, und ebenfalls in den Blattern der Gewerbehygiene Die Fruhdiagnose der Bleivergiftung. 3 Ref v TELEKY, Gerbis & Schmidt. 1919

Wirtschaftliches Der Weltkonsum belauft sich auf etwa 250 000 *t*, wovon die Vereinigten Staaten allein nahezu 150 000 *t* herstellen, Deutschland etwa 20 000 *t* und England etwa 50000 *t* (Einfuhr 1926 8550 *t*, Ausfuhr 2870 *t*), Frankreich 10000 *t*. In den Vereinigten Staaten befinden sich 15 Bleiweißfabriken, in Deutschland 24

Der Einfuhrzoll in Deutschland betragt fur 100 *kg* Pulverbleiweiß 5 M, Ölbleiweiß 10 M, in Packung fur Kleinbedarf (Tuben u. s. w) 30 M. Andere Lander, welche fur den Export in Frage kamen, haben einen hohen Schutzzoll, so z B die Vereinigten Staaten 2,5 Cts fur 1 Pfd, d. i. etwa 20 M pro 100 *kg*, Frankreich pro 100 *kg* 35 Fr. plus 30% Valutaerhohung, Italien fur 100 *kg* Pulver 15 Goldlire, Olbleiweiß 25 Goldlire + 0,7 bzw. 0,5 Erhohung, Österreich 10 Schilling, Schweiz Pulver 10, Olbleiweiß 15 Fr, Belgien 2,5 Fr, Niederlande 8% vom Wert, England zollfrei, Schweden zollfrei, Polen fur 100 *kg* 12,5 Zl, Spanien 25 Pes, Tschechoslowakei 67,2 Kr, Finnland 1 *kg* 0,40 F. M, Danemark 1 *kg* = 0,01 Kr

Reichsstatistik

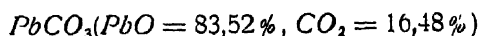
Ausfuhr	1912	1913	1925	1926	1927
Gewichtseinheit 100 *kg*	127 503	124 024	25 857	33 382	28 973
Wert in 1000 M .	5 127	5 720	2 172	2 550	1 936
Einfuhr					
Gewichtseinheit 100 *kg*	27 086	19 799	3 947	3 885	2 440
Wert in 1000 M .	1 111	812	395	295	216

Die Statistik erfaßt nur den Export in Pulverware, Olbleiweiß wird bei den Olfarben nicht gesondert ausgewiesen

Die Produktion von Bleiweiß ist absolut zuruckgegangen, im Vergleich zu der Entwicklung der anderen weißen Mineralfarben sogar erheblich.

Andere weiße Bleifarben. Außer dem Bleiweiß gibt es noch einige andere weiße Bleiverbindungen, welche von Zeit zu Zeit auftauchen und empfohlen werden in dem Glauben, daß sie, weil weniger giftig, das Bleiweiß ersetzen konnten Es ist ihnen aber nie gelungen, dauernde Bedeutung im Handel zu gewinnen

Neutrales Bleicarbonat, auch Silberweiß genannt, von der Formel

$$PbCO_3 (PbO = 83{,}52\%, CO_2 = 16{,}48\%)$$

besitzt in seiner meistens krystallinischen Beschaffenheit keine gute Deckkraft und wird durch Einleiten von Kohlensaure in neutrale Bleiacetatlösung gewonnen Nach dem *D R P.* 174 024 von WULTZE soll eine Fallung von Kohlensaure unter Druck ein amorphes, gut deckendes Produkt liefern. Das Verfahren hat aber in der Praxis keine Anwendung gefunden.

Bleisulfat, $PbSO_4$, auch Muhlhausenerweiß oder Metallweiß genannt, hat wegen mangelnder Deckkraft als Olfarbe keine Bedeutung erlangt und kommt höchstens als Farbkörper bei der Siegellackfabrikation in Frage. Eine Herstellung

um seiner selbst willen erfolgt nicht, da es als Nebenprodukt in genügenden Mengen abfällt. Weiteres s Bleiverbindungen.

Für das basische Bleisulfat, $2 PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$, welches in der Konstitution dem Bleiweiß ähnelt, wird in den letzten Jahren Stimmung gemacht, weil es angeblich nicht so gesundheitlich gefährlich sei wie Bleiweiß und billiger. Das letztere mag zutreffen, aber als Bleifarbe wirkt es in Magen oder Lunge ebenso giftig wie Bleiweiß CARSTEN und MARIOTT erhalten basisches Bleisulfat durch Erhitzen eines Gemisches von Bleiglätte, Kochsalz und wenig Schwefelsaure. Man kann neutrales Bleisulfat auch basisch machen durch Erhitzen mit basischem Bleiacetat, ferner auch durch Digerieren mit etwas Natronlauge

Ebenfalls basisches Bleisulfat ist auch das unter dem Namen sublimiertes Bleiweiß, auch LEWIS- oder BARTLETTS-Bleiweiß im Handel befindliche Produkt, welches durch Rösten von Bleiglanz, z B. nach BAUER, *D. R. P.* 251 481, gewonnen wird, unter Auffangung („Sublimierung") des sog. Bleirauchs. Es setzt sich aus etwa 25 Tl. Bleisulfat, 20 Tl. Bleioxyd und 5 Tl. Zinkoxyd zusammen (*Farben Ztg.* **19**, 250 [1913]). Als Sulfo-Bleiweiß bringt es das BLEIFARBENWERK WILHELMSBURG in den Handel, *D. R. P.* 245 361. Im *D. R P.* 440 395 der EAGLE PICKER LEAD CO. (*Chem.-Ztg* **49**, 126 [1927], Chem techn. Übersicht 58) wird es durch Verblasen von geschmolzenem Blei mit Naturgas und Schwefeldioxyd gewonnen und als sublimiertes Bleiweiß „Presto" verkauft. Nach SCHÄFFER (*Chem. Ztrlbl* **1913**, 1370) enthält es etwa 78,5% $PbSO_4$, 16,0% PbO und 5,5% ZnO Es wird als Farbe und in der Kautschukindustrie zum Beschweren verwendet. In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden 1925 etwa 11 000—12 000 *t* in 2 Fabriken erzeugt (*Chem.-Ztg.* **1926**, 119), außerdem 900 *t* als Nebenprodukt beim Schmelzen von Blei.

PATTISSON-Bleiweiß ist Bleioxychlorid oder besser basisches Chlorblei der Zusammensetzung $PbCl_2 \cdot PbO$. Es fällt aus beim Zusammengießen einer heißen Bleichloridlosung mit einer heißen Ätzkalklosung, wobei letztere stets im Überschuß anwesend sein soll.

FREEMANNS „ungiftiges" Bleiweiß ist ein Gemenge von schwefelsaurem Blei, Zinkweiß, kohlensaurer Magnesia und Blanc fixe.

FELLS Bleifarbe (*D R P.* 50134) ist Bleisubsulfit $= 3 PbO \cdot 2 SO_2 \cdot H_2O$ In basisches Bleiacetat wird schweflige Saure eingeleitet. Das von Essigsäure und neutraler Acetatlosung abfiltrierte Produkt wird dann im geschlossenen Gefäß mit Wasserdampf „gedämpft", wodurch es an Weiße und Haltbarkeit gewinnen soll.

PRIESTS Verfahren (*D R. P.* 81038) ist insofern originell, als es an Stelle von neutralem Bleicarbonat Schwerspat ($BaSO_4$) in Bleiweiß einführt, also ein Gemisch von 2 Äquivalenten Bariumsulfat und 1 Äquivalent Bleihydroxyd Nach der Beschreibung im Patent soll das Produkt gut decken

Gelbe Bleifarben.

Gelbe Bleifarben spielen, abgesehen von den Chromfarben (s d), nur noch eine recht geringe Rolle im Handel.

Bleioxyd kommt in 2 Modifikationen vor, erstens als Blei- oder Silberglätte, in rhombischen Schuppen krystallisierend, und zweitens als Massicot, ein gelbes amorphes Pulver. Der Name Silberglatte rührt von der Entstehung her Es ist die Haut, die sich beim Schmelzen von Blei stets an der Oberfläche bildet und beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis in den Silberofen abgezogen wird Bleiglatte dient nicht als Farbkorper, sondern als Rohprodukt fur die Bleizuckerfabrikation oder die Bleiweißherstellung in einer Reihe von Niederschlagsverfahren Über die Herstellung von hochdispersem Bleioxyd, das von der TH. GOLDSCHMIDT A. G. als Tegoglätte in den Handel gebracht wird und als Gummifullstoff und Vulkanisationsbeschleuniger dient, s S 513.

Massicot wird erhalten durch Einschmelzen des Bleis auf dem Flammenherd und Verspritzen mit der Kratze zum Zweck der Oxydation Das nach dem Schlämmen, Mahlen und Trocknen erhaltene Bleioxyd, welches noch geringe Mengen fein verteiltes Blei enthält, nennt man Massicot. Ausführliche Angaben über seine Herstellung s. u. Es dient nur noch zur Herstellung von Mennige; als selbständige, blaßgelbe Farbe ist es völlig durch die Chromfarben verdrangt.

Das Kasselergelb, Veronesergelb, Mineralgelb oder Turners Gelb ist ein stark basisches Chlorblei, welches durch Zusammenschmelzen von Bleiglätte mit Salmiak gewonnen wird Es hat heute nur noch historisches Interesse, wenn es auch in der Kunstmalerei ab und zu angewendet werden mag.

Neapelgelb ist antimonsaures Blei. Über die Herstellung s Bd. I, 544

Jodgelb ist Jodblei, PbJ_2, und wird aus Bleiacetat oder -nitrat und Jodkalium hergestellt. Ein Schmelzen des auskrystallisierten Produktes unter Luftabschluß soll die Farbe verschönern. Unter dem Einfluß des Lichtes schwarzt es sich, ähnlich wie Zinnober, unter Zersetzung. Es wird als Ölfarbe kaum verwendet, dient aber wohl hin und wieder als Ersatz für Goldbronze.

Mennige. Die gelbrote bis dunkelorangerote Bleioxydfarbe Mennige oder Minium ist ebenso wie das Bleiweiß eine der ältesten uns bekannten Mineralfarben Die Orangemennige, welche noch Spezialnamen führt wie Pariserrot, Goldzinnober, Mineralorange, Saturnzinnober, hat einen feurigen und helleren Ton und wird deshalb teurer bezahlt als die gewöhnliche rote Mennige, welche auch Krystallmennige genannt wird oder Mennie

Die Mennigefabrikation lag ursprunglich in den Händen der Bleihütten, ist aber auch vielfach angegliedert an Bleiweißfabriken, deren Bleirückstände zur Mennigefabrikation auffordern. Die Krystallmennige wird durch weitere Oxydation von Bleioxyd gewonnen, die Orangemennige durch Erhitzen und Oxydieren von Bleiweiß

Abb 195 und 196 Flammofen fur die Herstellung von Bleioxyd von KIRBERG & HULS, Hilden *a* Arbeitstur, *b*, *b* Feuerungsturen, *c* schrage Mauer, die den Herd von der Feuerung trennt; *d* Belagplatten, *m* Mulde.

Die Herstellung von Krystallmennige zerfallt in zwei Operationen, Herstellung des Bleioxyds und Uberführung in die hohere Oxydationsstufe.

Bei dem alteren Verfahren, das heute bei Neueinrichtungen kaum Verwendung findet, wird das Bleioxyd in Flammofen gewonnen, deren Herdplatte die Form einer flachen Mulde oder Pfanne hat Das Blei wird in dunner Schicht geschmolzen und geruhrt und die darauf sich bildende Haut, das Bleioxyd, bestandig abgestreift und auf die erhohten Rander der Mulde geschoben, mit heraufgeschobenes Blei schmilzt und fließt nach den tiefsten Punkten der Mulde zuruck. Diese ist stets schrag angelegt, gleichgultig, ob man metallisches Blei oder Bleiweißruckstande verarbeitet Um metallisches Blei, welches stets noch in geringer Menge im Bleioxyd vorhanden ist, zu entfernen, wird die Schmelze erst gemahlen, in Ruhrbottichen vom Blei getrennt und in Schlammbottichen abgesetzt.

Die Ruckstande aus der Bleiweißfabrikation enthalten unter einer anoxydierten Oberflache noch metallisches Blei. In dem fur ihre Verarbeitung bestimmten Ofen befindet sich in der Mulde an der Vorderseite eine kleinere Versenkung Das metallische Blei fließt in diese hinein und kann von hier aus zum Frischgießen von Bleiblocken oder Streifen herausgeschopft werden Diese Arbeitsweise ist notwendig, da das metallische Blei viel schwerer oxydiert, d h mehr Zeit braucht als die anoxydierte

Oberflache der Ruckstande Es wurde also entweder den Prozeß aufhalten oder aber nachher in der Schlammerei nutzlos ausgeschieden werden mussen

Die günstigste Temperatur zur Bildung des Bleioxyds soll nach F. FISCHER und PLEETZE (*Ztschr. anorgan Chem.* 75, 15 [1912]) bei 350° liegen. Jedoch dürften in der Praxis wohl Temperaturen von 450–550° angewendet werden Die Oxydation von geschmolzenem Blei geht verhältnismäßig langsam vor sich, da die sich an der Oberfläche bildende Oxydhaut das metallische Blei vor weiterer Oxydation schützt und deswegen durch eine Kratze (Schlappe) beständig abgestreift werden muß.

Einen neuen Weg hat G. V BARTON gezeigt (*E. P* 21830 [1898]), für dessen Verfahren LINDGENS & SÖHNE und BERGMANN & SIMONS, G. m. b H. in Mulheim a Rh, das Ausführungsrecht erworben haben Bei diesem durch *D. R P.* 228 729 und 229 245 geschützten Verfahren wird zur Oxydation des Bleis in bekannter Weise ein Luft-Wasserdampf-Gemisch benutzt und die vollständige Oxydation des Bleis dadurch erzielt, daß man das aus der Oxydationskammer entweichende Gemisch von Metall, Metalloxydstaub und Gasen auf seinem Wege in die Absetzkammer oder den Ofen so lange auf eine unter dem Schmelzpunkt des Bleioxyds

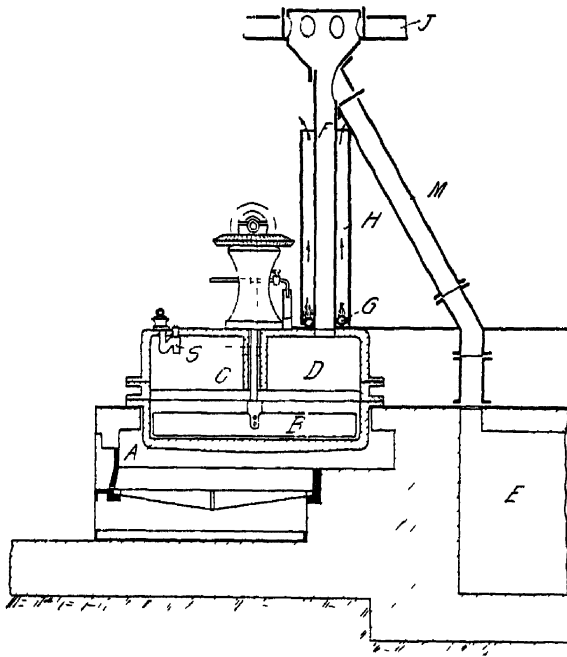



Abb 197. Oxydationskessel fur Blei nach *D. R P* 228 729

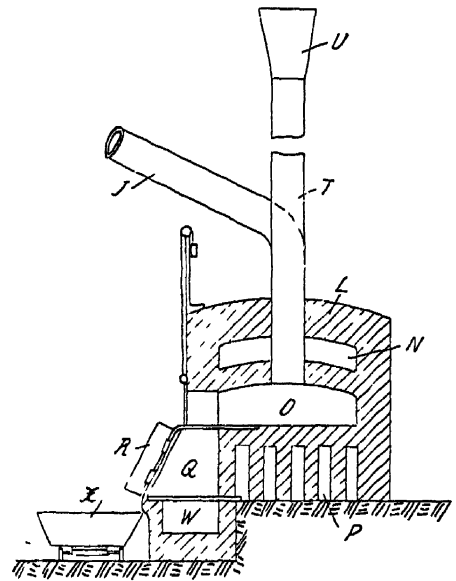



Abb 198 Muffelofen

liegende Temperatur erhitzt, bis der gesamte Gehalt an metallischem Blei oxydiert ist. Die hierfur notwendige Apparatur ist aus den Abb. 197 und 198, die dem *D. R P* 228 729 entnommen sind, ersichtlich.

A ist ein eiserner, mit einem Ruhrwerk *B* versehener Topf oder Kessel *C* ist ein Rohr zur Einfuhrung von Luft und Wasserdampf *D* ist eine Ablenkungsplatte, die an dem oberen Teile des Topfes *A* befestigt ist *E* ist eine Absetzkammer Auf dem Topfe *A* ist ein hohes Abzugsrohr *F* angeordnet, das von einem Luftmantel *H* umgeben ist, an dessen Boden sich eine Anzahl Gasbrenner *G* befinden Von dem oberen Teil des Abzugsrohres *F* geht eine Anzahl von Rohren *I* aus, von denen ein jedes mit einem Abschlußschieber *J* versehen ist Diese Rohre leiten das Bleioxyd, den Dampf und die Luft in die Muffelofen *L* Weiter schließt sich an das Abzugsrohr *F* ein Kanal *M* an, der das aus *F* entweichende Gemisch, wenn es nicht in einen Ofen ubergefuhrt werden kann, nach der Absetzkammer *E* leitet Auch dieser Kanal *M* ist mit einem Abschlußschieber versehen

Ein Muffelofen *L* ist in Abb. 198 im Schnitt abgebildet, wobei *O* die eigentliche Muffel darstellt *N* ist ein daruber befindlicher Heizkanal, und *P* sind die darunter befindlichen Heizzuge. *W* sind Kaltluftkanale unter der Kammer *Q*, die die Charge am Schlusse der Behandlung zwecks Abkuhlens aufnimmt Von hier aus wird die Charge durch die Turen *R* in die Wagen *X* entleert.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Ein unter hohem Druck befindliches Dampf-Luft-Gemisch wird durch das Rohr *C* in den Kessel *A* eingeblasen, welcher bis zu einer Hohe von 10–15 *cm* mittels des gebogenen Rohres *S* mit geschmolzenem Blei angefullt ist. Die Preßluft und der hochgespannte Dampf werden gegen die

Oberfläche des Bleis geblasen, das mittels des Rührwerks *B* umgerührt wird. Es erfolgt hierdurch eine starke Verbrennung des Bleis, und Wolken von Bleioxyd und Gasen, zusammen mit einer großen Menge von fein verteiltem Blei werden in das Abzugsrohr *F* getrieben Dieses Abzugsrohr wird von außen durch die Gasflammen *G* zu Rotglut erhitzt, wodurch die Luft und der Dampf das Blei weiter oxydieren. Die schwereren Teile fallen in den Kessel *A* zurück, während die leichteren Teile vollständig oxydiert werden, so daß das Gemisch von Gas und Pulver, wenn es im oberen Teil des Abzugsrohres *F* ankommt, frei von metallischem Blei ist Die Abschlußschieber sind so angeordnet, daß das Gas-Pulver-Gemisch durch das Rohr *T* (Abb 198) hindurch in einen der Muffelofen herabfällt Ist ein Ofen nahezu voll, so wird der Schieber geschlossen und ein anderer Ofen eingeschaltet. Ist ein Ofen zur Aufnahme der aus dem Abzugsrohr entweichenden oxydhaltigen Gase nicht frei, so laßt man sie in die Absetzkammer *E* eintreten Die Luft und der Dampf entweichen gemeinsam durch ein Rohr *U*, welches als Fortsetzung des Rohres *T* gedacht ist. In *U* befindet sich ein Filter, das die festen Stoffe zuruckhält, wahrend die Luft und der Dampf entweichen konnen. Ist die Muffelkammer *O* genugend gefullt, so läßt man darin die Masse so lange oxydieren, bis eine gezogene Probe die richtige Farbung zeigt Die Beschickung wird alsdann in den Kasten *Q* ubergeführt, wo sie erkaltet, wahrend eine neue Beschickung in die Muffel *O* eingebracht wird.

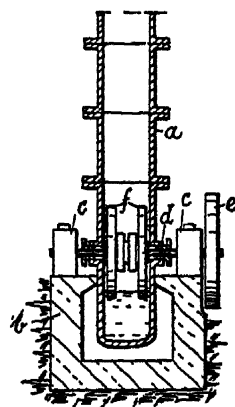
In dem vorstehenden *D. R. P.* 228 729 sind flache Oxydationspfannen vorgesehen, welche ein langsames Rühren bedingen, da sonst das Blei verspritzt wird und an dem Deckel erstarrte Krusten bildet. Das *D. R. P.* 229245 bringt einen Fortschritt, indem es für die Oxydationskessel eine größere Tiefe vorschreibt, 1,85 *m* zu 1 *m* Durchmesser. Hierdurch wird das Aufsatzrohr überflüssig, und die Rührgeschwindigkeit kann wesentlich erhöht werden (144 Touren in der Minute), was die Arbeitsleistung erhöht. Der Kessel wird trotzdem mit verhältnismaßig wenig Blei beschickt (etwa 90 *kg*). Ist er aber einmal im Betrieb, so können alle 5 Minuten 30 *kg* nachgefüllt werden entsprechend dem Abgang. Die Temperatur des oberen Teiles des Kessels beträgt zweckmäßig 470—480°

Abb. 199 Oxydationskessel nach *D R P.* 266 348 *a* Oxydationskessel, *b* Ofen zum Erhitzen des Kessels, *c* Lager, *d* Welle; *e* Antriebsscheibe, *f* Ruhrscheiben

Das *D. R. P.* 266 348 der gleichen Firma bringt eine weitere Verbesserung des Oxydationskessels (s. Abb. 199). Die Schaufeln des Rührwerks, das zur feinen Verteilung des geschmolzenen Bleis dient, sind auf einer wagrecht angeordneten Welle befestigt, so daß sie senkrecht oder schräg auf die Bleioberflache einwirken und das aufgewirbelte Blei gegen die Wandungen des Kessels schleudern.

Die Leistungsfahigkeit ist die 3fache wie bei dem Apparat mit senkrechter Rührwelle. Der hohe Kessel hat aber auch den Vorteil, daß innerhalb desselben nicht nur eine Oxydation in der Schwebe, sondern auch eine Trennung des unoxydierten Bleis vom Bleioxyd stattfindet, indem das leichtere Bleioxyd als Staub fortgeführt wird, wahrend das schwere Blei in den Kessel zuruckfallt.

Auf dem BARTON-Prinzip beruht auch das *D. R P.* 292 695 der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK NEUSS A. RH Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß das eingebaute, schnell umlaufende, auf die Oberflache des Bleibades aufschlagende Ruhrwerk dem inneren Profil des vom Bleibad schrag aufsteigenden Raumes (der Oxydierkessel ist schräg gestellt) moglichst genau angepaßt ist, so daß sein in das Bad eintauchendes Schleuderrad als Ventilator wirkt, um einerseits das sich an der Wand festsetzende Bleioxyd ständig abzuschaben, andererseits den zur Oxydation und Ableitung des Bleioxydstaubes erforderlichen Gasstrom anzusaugen.

Des ferneren sei noch das in dem *D R. P* 291 564 von GEORG JANSEN, Düsseldorf, beschriebene Verfahren erwahnt, der ein fur die Mennigegewinnung geeignetes Produkt durch Zerstauben des geschmolzenen Bleis erhält, u zw derart, daß das ausfließende flussige Blei mittels eines aus Wasserdampf, Kohlendioxyd und Essigsäuredampf bestehenden, aus einer Düse entstromenden Gemisches zerstaubt und gleichzeitig oxydiert wird Hierdurch wird das Calcinieren und Schlämmen erspart, so daß das Produkt sofort dem mechanischen Mennigeofen zugeführt werden kann.

Nach dem Trocknen wird das Massicot auf das feinste gemahlen. Man legt auf die Mahlung noch immer großen Wert, da man die Feinheit und Güte der Mennige hiervon abhängig glaubt In Muffelofen oder auch in Flammofen wird das Massicot in die rote Mennige verwandelt, wobei das *PbO* zu Pb_3O_4 oxydiert wird. Durch Umruhren mit eisernen Haken wird dafür gesorgt, daß immer neue Teile an die Oberfläche und zur Oxydation kommen konnen. Die gebräuchlichen MERCIERschen Ofen haben nur eine Herdplatte. Bei den älteren VILLACHschen Öfen sind zwei Etagen vorhanden; auf der oberen wird das Produkt vorgewärmt und auf der unteren, auf welche es durch ein Loch von der oberen heruntergeworfen wird, fertig oxydiert.

Abgesehen von diesen Spezialverfahren haben sich aber auch Pfannenöfen mit mechanischem Rühr- und Wendewerk bei der Mennigefabrikation eingeführt, um die Handarbeit zu ersetzen

Eine Pfanne (Abb 200) mit kraftiger gußeiserner Unterplatte ist in den Ofen hineingebaut und seitlich und oben von Mauerwerk umgeben, wirkt also wie ein Muffelofen. Die stahlernen Ruhrschaufeln sind drehbar befestigt, schleifen am Boden und nehmen das Gut unter stetem Wenden mit Die Entleerung erfolgt nach Öffnung eines Verschlußdeckels selbsttatig Der Kraftverbrauch ist normal nur 3–4 *PS*

Die getrocknete Glätte wird fein gemahlen, durch ein Becherwerk einem Behalter zugeführt, aus diesem mittels Schnecken in den Ofen gebracht und dort geglüht. Die Oxydationsluft wird durch ein BETHsches Filter staubfrei abgesaugt Die Mennige wird mechanisch aus dem Ofen entfernt.

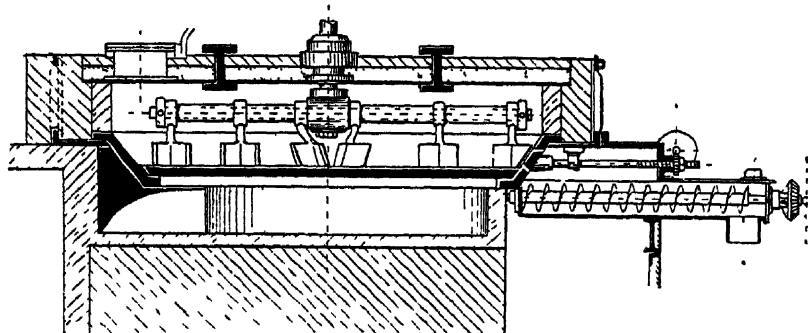



Abb 200 Pfannenofen von KIRBERG & HULS, Hilden bei Dusseldorf

J MILBAUER, Prag, hat eingehende Studien uber Mennige in der *Chem.-Ztg* **33**, 513, 522, 950, 960 [1909]; **34**, 138, 1341 [1910]; **36**, 1436, 1484 [1912], veroffentlicht Er stellt fest, daß die Herkunft der Glatte bei der Mennigefabrikation von großer Bedeutung ist, und zeigt in einer Reihe von Versuchen, daß die Bildungsgeschwindigkeit durch Arbeiten unter Druck und Sauerstoff stark beschleunigt wird.

Die RHEINISCHE MASCHINENFABRIK NEUSS A. RH. hat im *D. R. P.* 247 371 dieses Verfahren geschützt. Es hat sich indes in der Praxis nicht bewährt. Die gleiche Fabrik hat dann im *D R P* 443 853 einen rotierenden Ofen geschützt, in dem Bleioxyd oder Bleicarbonat ohne Druck in abgekurzter Zeit zu Mennige verarbeitet wird Der Ofen ist gekennzeichnet durch ein eingebautes Rieselsystem und fast vollige Isolierung gegen Wärmeausstrahlung

Im *D R P.* 406 630 der H HOCKING & ORION KUPFERVITRIOL A G, Budapest, wird die Herstellung von Mennige aus metallischem Blei in einem Arbeitsgang geschützt. In einer geheizten Kugelmühle wird geschmolzenes Blei unter Druck mit oxydierendem Gas behandelt (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1134).

Im *D. R P.* 453 888 [1921] von SHIMADZU, Japan, wird Bleiglatte und Mennige aus einem mechanisch in einer Muhle hergestellten, feinsten Bleipulver durch Oxydation, durch Verbrennung, durch Anzünden oder Zuführung von Feuchtigkeit gewonnen, wobei die Reaktion, einmal begonnen, selbsttatig weiter geht und unter Zufuhr von Frischgut fortgefuhrt werden kann Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens scheint, wegen des hohen Kraftbedarfs für eine derartig feine Zerteilung des Bleis, zweifelhaft

In letzter Zeit wird sog. „disperse Mennige“, d h. äußerst feine Mennige, auf den Markt gebracht, die infolge ihrer Kornfeinheit viel ergiebiger ist als die

bisher bekannten Mennigesorten und im Gegensatz zu diesen, in Leinöl angerieben, unbegrenzt lange streichfertig bleiben soll (M SCHULZ, *Farben Ztg* **1927**, H 6, sowie *D. R P.* 447 469)

Die Herstellung der Marke Tego der TH. GOLDSCHMIDT A G., Essen, erfolgte gemäß dem *D. R. P.* 409 845 und 439 509 (vgl. auch *D. R. P* 438 221, 439 795, 431 469, 440 151, 447 469) derart, daß man Blei verdampft (wahrscheinlich im elektrischen Lichtbogen, der zwischen Bleielektroden erzeugt wird), das dampfförmige Blei durch Einblasen von Luft oxydiert und den gebildeten Bleioxydrauch mittels Elektrofilter (s d.) niederschlägt. Die so gewonnene Bleiglätte, Tegoglätte, ist ein ungemein leichtes Pulver, von etwa $^1/_{1000}$ *mm* = μ Korngroße. Durch weitere Oxydation wird diese Glätte nach bekanntem Verfahren in die hochdisperse Bleimennige Marke Tego verwandelt, wobei die in dem Ausgangsmaterial liegenden Feinheitseigenschaften erhalten bleiben und ein Produkt anfällt, das etwa die 5fache Oberflächenentwicklung der normalen Mennige besitzt (EIBNER und LAUFENBERG, *Farbe und Lack* **1927**, 389, JUNK, *Farbe und Lack* **1927**, 168, 287, *Farben Ztg* **1927**, 95; BESTHORN, *Farbe und Lack* **1927**, 542, 553, 565, 578). Das Pigment enthält keinerlei Verunreinigungen und über 33% PbO_2, eine Zahl, die der Theorie annähernd entspricht. Auch die METALLOCHEMISCHEN WERKE RODLEBEN brachten disperse Mennige in den Handel, die anscheinend aus Bleicarbonat gewonnen wurde, das man nach *D. R. P* 413 021 (vgl. Blei, Bd **II**, 472) erhalt.

Neuerdings stellen verschiedene der altbekannten Mennigefabriken neben „non setting Mennige", die, nach englischem Vorbild eingeführt, sich längere Zeit streichfertig hält, hochdisperse Mennige nach bisher noch nicht bekannt gewordenen Arbeitsweisen her.

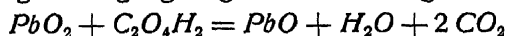
Die Bildung von Orangemennige wurde früher in eisernen Kästen bewirkt, wird aber jetzt in eisernen, mit Rührwerk versehenen Ofen vorgenommen. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Mennige, die aus Bleicarbonat hergestellt wird, übertrifft diejenige aus Bleioxyd vielmals. Dies dürfte wohl darin seinen Grund haben, daß das Carbonat ein besonders feines und lockeres Material liefert, wodurch die relative Oberflache stark vergrößert wird An Stelle von Bleiweiß oder Bleicarbonat kann auch Bleisulfat genommen werden unter Zusatz von Salpeter und Soda Aus der Schmelze wird dann das gebildete Natriumnitrit und das Natriumsulfat ausgelaugt

Eigenschaften· Mennige Pb_2 (PbO_4) ist das Bleisalz der Orthobleisaure H_4PbO_4, deren Anhydrid PbO_2 ist Man betrachtet sie gewöhnlich auch als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, $2 PbO + PbO_2$ Behandelt man Mennige mit verdünnter Salpetersäure, so findet sich in der Losung Bleinitrat, während ein dunkelbraunes amorphes Pulver, Bleisuperoxyd, zurückbleibt. Salzsaure zersetzt Mennige unter Chlorentwicklung und Bildung von Chlorblei In Wasser oder organischen Lösungsmitteln ist sie nicht loslich Natronlauge lost sie nur schwer. Schwefelwasserstoff schwarzt sie Das *spez. Gew.* ist 8,62 Die Farbe ist gelb bis orangerot Beim Erhitzen bis uber 550° zersetzt sich Mennige unter Abgabe von Sauerstoff und wandelt sich in Bleioxyd zuruck

UTZ bespricht in der Zeitschrift *Farbe und Lack* **1913**, 11 die Untersuchung von Mennige Er bevorzugt die elektrolytische Analyse Zur Losung wird zuerst verdünnte Salpetersaure benutzt, und das hierbei zuruckbleibende Bleisuperoxyd wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsaure, Milchsaure oder Formaldehyd reduziert, worauf es auch von der Salpetersäure gelost wird SACHER (*Ztschr. angew. Chem* **39**, 693) weist auf die Eisenbestimmung in der Mennige hin, die äußerste Sorgfalt verlangt bei der für Krystallglas bestimmten Mennige

2,5 *g* Mennige werden in eine Mischung von 10 cm^3 Salpetersaure und 10 cm^3 Wasser allmahlich eingetragen Der braune Niederschlag von Bleisuperoxyd muß sich beim Hinzufugen von 10 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd bis aut 0,05% losen Ein unloslicher Ruckstand kann aus Bleisultat, Schwerspat, Sand, Tonerde u s w bestehen F FISCHER und PLEETZE (*Ztschr anorgan Chem* 75, 15 [1912])

begnugen sich bei der Abwesenheit von Fremdstoffen mit Titrierung des aktiven Sauerstoffs, der 2,34% betragt Eine abgewogene Menge wird in der Porzellanschale mit 20—30 *cm*³ *n*/₂-Salpetersaure versetzt und zur Losung des Bleioxyds benutzt Alsdann werden 50 *cm*³ *n*/₁₀-Oxalsaure hinzugegeben, und es wird zum Sieden erhitzt, bis alles Bleisuperoxyd reduziert ist Die nichtverbrauchte Oxalsaure wird noch in der Hitze mit *n*/₁₀-Permanganatlosung zurucktitriert Aus der fur die Reduktion des Bleisuperoxyds verbrauchten Menge Oxalsäure laßt sich der Gehalt der abgewogenen Substanz an aktivem Sauerstoff berechnen unter Zugrundelegung folgender Gleichung

$$PbO_2 + C_2O_4H_2 = PbO + H_2O + 2\,CO_2$$

Technische Verwendung. Die Mennige findet vorwiegend als Olfarbe von vorzüglicher Deckkraft Verwendung; sie dient hauptsächlich als Schutzanstrich gegen Rosten der Eisenteile. Sie hat den Nachteil, sich aus der Olmischung rasch zu Boden zu setzen, so daß nicht mehr streichfertig angerieben werden darf, als zur laufenden Arbeit nötig ist. Wenn mit Öl angeriebene Mennige aufgehoben wird, so verdickt sie sich am Boden des Gefäßes leicht zu einer so harten Masse, daß sie durch Umrühren nicht wieder suspendiert werden kann, sondern für sich verrieben werden muß. Zur Vermeidung dieses Mißstandes hat CORTOLEZIS im *D. R. P.* 102 360 vorgeschlagen, die Ölmischung der Mennige in warmem Zustande mit etwas geschmolzenem Ceresin zu versetzen; auf diese Weise soll die Masse dauernd geschmeidig bleiben und ein Absetzen der Mennige vermieden werden. Wie oben erwähnt, soll die disperse Mennige kein Absetzen mehr zeigen. Dem raschen Trocknen verdankt die Mennige die Anwendung als Kitt; sie wird zum Verstreichen von Fugen zusammengesetzter Bleche und Röhren benutzt.

Die Mennige wird fast nur im trockenen Zustande gehandelt und in Fassern oder Blechbuchsen verschickt Sie kommt auch, wie beim Bleiweiß, mit Schwerspat verschnitten in den Handel, als I. Beisorte mit 15%, II. Beisorte mit 30% Verschnitt Der Schwerspat wird vorher mit Teerfarben rotgefarbt und wird als Mischrot gehandelt.

Die Fabrikation der Mennige, welche früher hauptsächlich in England erfolgte, ist jetzt in Deutschland stark vertreten und außer an Bleihütten vielfach auch an Bleiweißfabriken angegliedert; der Hauptsitz ist demnach das Rheinland.

Reichsstatistik

Ausfuhr	1912	1913	1925	1926	1927
Gewichtseinheit % *kg*	101 158	88 984	25 788	45 641	65 494
Wert in 1000 M	3 931	3 838	2 237	3 440	4 259
Einfuhr					
Gewichtseinheit % *kg*	12 702	14 727	12 642	5 098	4 279
Wert in 1000 M .	508	589	1 128	417	315

Die hygienischen Vorschriften, welche für das Bleiweiß gegeben sind, gelten im allgemeinen auch für Mennige, indes ist der Verkauf trockener Mennige unbehindert.

Andere Bleifarben.

Braune Bleifarben. Das Bleisuperoxyd, das beim Behandeln von Mennige mit Salpetersäure zurückbleibt, kann nach dem Auswaschen auch als braune Farbe Verwendung finden Hauptsachlich wird es aber zur Bildung der braunen Kopfe der Streichhölzer, seines Sauerstoffgehaltes wegen, benutzt (s Bleiverbindungen)

Grauschwarze Bleifarben. Bleisuboxyd, Pb_2O, soll ein wesentlicher Bestandteil einer grauschwarzen Olfarbe sein, die als solche durch das *D. R. P.* 373 982 und das *Schw P.* 97637 geschützt ist (*Farben Ztg.* **31**, 1026). A. E VAN ARKEL (*Rec. Trav. Chim Pays-Bas* **44**, 652 [1925]) sowie ferner F AUFENAST und H TERREY (*Journ. chem Soc. London* **1926**, 1546) fuhren dagegen auf Grund von physikalisch-chemischen Untersuchungen den Nachweis, daß das Pb_2O überhaupt nicht existiert, sondern ein Gemisch von PbO und Pb darstellt.

Unter dem Namen „Subox“ wird von der SUBOX A G in Jesnitz i A und „Plumboxan“ u a diese Farbe als Rostschutzfarbe angepriesen und behauptet, daß sie Eisen gewissermaßen verbleie. Uber die Herstellung ist bisher nichts Authentisches veröffentlicht worden, jedenfalls scheint der Farbe nicht ein einheitlicher chemischer Korper zugrunde zu liegen

Die SUBOX hat im *D. R. P.* 409 846 ein Verfahren zur Herstelluug von Bleisuboxyd beschrieben, in dem durch Erhitzen Bleiabfalle, Oxyde oder Schwefelblei mit Kohlehydraten oder fein verteilter Kohle bei etwas uber 300° zu Pb_2O reduziert werden L. GUTERSOHN, Berlin, will (*D R. P.* 440 978) Bleioxyde oder Salze mit organischen Sauren oder deren Estern bei 330° unter Luftabschluß reduzieren, und G SHIMADZU, Japan (*F P* 610 592), will Blei in der Kugelmuhle zermahlen und durch eingeblasene Luft oxydieren. RAKTJEN, Hamburg, und RAGG schutzen im *E P.* 244 481 (*Farben Ztg* **31**, 1252) ein ähnliches Verfahren, indem sie bleioxydhaltige Materialien mit organischen Verbindungen unter Luftabschluß erhitzen

In der Fachliteratur ist die Frage uber die Anwendbarkeit und Gute der Farbe noch sehr umstritten. A V. BLOM, *Farbe und Lack* **1925**, 504, **1926**, 415, 473; *Ztschr angew Chem* **39**, 555 [1926]; *Farben Ztg* **31**, 2401 — R DITTMAR, *Chem metallurg Engin.* **31**, 775 [1924] — EIBNER, *Farben Ztg* **31**, 1964 — M RAGG, *Farbe und Lack* **1925**, 41 — H REBS, *Farbe und Lack* **1925**, 124. — A RIEDEMANN, *Farben Ztg.* **31**, 2353 — SEUFERT, *Farben Ztg.* **31**, 1026, 1355 — SUBOX A. G, *Farben Ztg.* **31**, 1355; *Farbe und Lack* **1926**, 453. — L WOLFF, *Farbe und Lack*, **1925**, 65, 186

Literatur: „Handbuch der Farbenfabrikation" von G. ZERR und R. RÜBENCAMP. Dresden 1906 — J G GENTELE, Lehrbuch der Farbenfabrikation. 3 Aufl von Dr. A BUNTROCK. Braunschweig 1909 — „Die Mineralfarben" von FR. ROSE, 1916 — Bleiweiß und andere Bleifarben von E. ZIMMER, Dresden 1926. — Der amerikanische Markt der Bleiverbindungen, *Chemische Ind.* **1926**, 320.

Kalkow.

Bleiglasur s. Tonwaren.

Bleilegierungen. Konstitution der Bleilegierungen s. unter Legierungen. Blei wird mit anderen Metallen im wesentlichen legiert, um seine geringe Härte zu erhöhen; in Betracht kommen als Zusatzmetalle in erster Linie Antimon und Zinn — vielfach werden Antimon und Zinn gleichzeitig zugesetzt —, des weiteren Arsen, Cadmium und Alkali- und Erdkalimetalle.

Die Antimon-Blei-Legierungen werden als Hartblei bezeichnet; die Härte des Bleies steigt mit wachsendem Antimonzusatz bis zum eutektischen Gehalt von 13% Antimon stark (von rund 4 auf rund 18 Brinell), dann langsamer; die Kaltwalzbarkeit verschwindet bei etwa 25% Antimon. Das *spez. Gew.* fällt mit steigendem Antimongehalt; es beträgt bei 13% Antimon etwa 10,3. Verwendet werden Antimon-Blei-Legierungen als Letternmetall fur Buchdruckerlettern, 16—25% *Sb*, meist wird jedoch mit Antimon und Zinn gleichzeitig legiert, s. Letternmetall; für Akkumulatorenplatten, 5—8% *Sb*; als Lagermetall für langsam laufende Wellen; für Spritzguß, etwa 15% *Sb*, teilweise auch bis 25%, s auch Lagermetall.

Zinn steigert ebenfalls die Harte des Bleis, ohne es aber so spröde zu machen wie hohere Antimongehalte dies tun; alle Zinn-Blei-Legierungen sind walzbar. Technisch verwendet werden Zinn-Blei-Legierungen als Lote (s d.); für Spielwaren, meist jedoch mehr Zinn als Blei enthaltend, s. Zinnlegierungen.

Antimon und Zinn gleichzeitig werden zugesetzt zur Herstellung von Letternmetall, Schriftmetall (s d); Lagermetall (s. d.); Akkumulatorenplatten, 4,5% *Sb*, 0,5% *Sn*, Spritzguß (s. d) und Lote (s. d)

Arsen-Blei-Legierungen dienen zur Herstellung von Schrot. Arsen wirkt sehr stark härtend auf Blei und ergibt sehr dünnflüssige, stark zur Tropfenbildung neigende Legierungen; der Arsengehalt in Schrot betragt bis zu 0,5% und ist umso geringer, je feiner der Schrot ist. Cadmium-Blei-Legierungen mit bis zu 18% Cadmium sind als Lagermetall vorgeschlagen worden Mit Zinn, Cadmium und Wismut bildet Blei die leicht schmelzbaren Legierungen (s. d). Unter dem Einfluß des Mangels an Antimon und Zinn im Kriege wurden die Legierungen des Bleies mit Erdalkali- und Alkalimetallen (besonders *Ba, Ca, Mg, Na*) ausgebildet, diese Metalle üben bereits in sehr geringen Mengen einen stark härtenden Zusatz auf Blei aus und dienen als Lagermetalle. Die Steigerung der Harte durch Natrium, die durch Lagern noch zunimmt, veranschaulicht folgende Zahlentafel (nach GOEBEL, *Ztschr. Metallkunde* **1922**, 426)

	BRINELL-Harte		
% *Na*	Nach Erstarren	Nach 48h	Nach 108h
0,11	6,4	6,4	6,4
0,80	24,8	29,5	33,9
1,08	22,8	27,9	30,8

Zahlreiche derartige Legierungen sind durch Patente geschutzt, am bekanntesten wurde das „Lurgi-Metall" (Barium-Blei-Legierungen), s. auch Bariumlegierungen

Literatur: REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen Leipzig 1926 *E H Schulz*

Bleipflaster s Galenische Präparate.

Bleistifte haben ihren Namen daher, daß man früher dünne Bleistangen zum Schreiben verwendet hat Heute versteht man unter Bleistiften im engeren Sinne in Holz gefaßte Minen, die aus einer Mischung von Graphit und Ton bestehen. Im weiteren Sinne versteht man darunter auch Farb- und Tintenstifte, in welchen der Graphit durch Pigmente bzw. Anilinfarben ersetzt ist

Geschichtlich ist zu bemerken, daß die ersten in Holz gefaßten Bleistifte in England hergestellt wurden Graphitblocke aus der 1564 in Borrowdale entdeckten Graphitgrube wurden auf dunne quadratische Minen geschnitten, die in Holz eingeleimt wurden. Ein wesentlicher Fortschritt fur die Fabrikation von Bleistiften kam 1795 durch CONTÉ (Frankreich), der Ton und Graphit mischte und durch einen keramischen Brand eine schreibfahige Mine herstellte Als alteste deutsche Bleistiftfabrik wurde 1761 die heutige Firma A W. FABER in Stein bei Nurnberg gegrundet

Die Fabrikation der Bleistifte gliedert sich in 2 Abschnitte.

1. Die Herstellung der Minen
2. Die Bearbeitung des Holzes, das die Minen umgibt.

1. Minenfabrikation. Die wichtigsten Rohmaterialien fur Schwarzbleiminen sind Graphit und Ton. Graphit soll einen möglichst geringen Aschengehalt haben und vor allem nicht durch Eisen verunreinigt sein. Geeignete Sorten finden sich vor allem in Ceylon, Mexiko, Sibirien und Böhmen. Bayerischer Graphit hat sich für die Bleistiftfabrikation als ungeeignet erwiesen, ebenso der künstliche ACHESON-Graphit Von mancher Seite wird eine chemische Reinigung des Graphits vorgenommen, wobei in erster Linie durch Flußsaure die vorhandenen Silicate zerstort werden

Abb 201 Bohmische Muhle von G MUSSMANN, Nurnberg

Der verwendete Ton soll von großer Plastizität sein und möglichst wenig Eisen aufweisen Geeignete Vorkommen finden sich in Bayern am Main (Schippach, Klingenberg). Auch zur Reinigung des Tons bedienen sich manche Firmen chemischer Vorgänge, deren Wirkung darauf beruht, daß man durch Zusätze von Alkali in Form von Silicaten oder Carbonaten kolloidale Losungen des Tons erzielt, in welchen sich verunreinigende Bestandteile absetzen Diese Lösungen werden, nachdem sie vom Bodensatz getrennt wurden, entweder mit Säure gefallt und auf Filterpressen gesammelt oder elektro-osmotisch gereinigt, s Elektro-Osmose Werden die vorerwähnten chemischen Reinigungsprozesse für Graphit und Ton nicht vorgenommen, so werden diese Materialien mindestens durch Schlammen gereinigt Hierbei werden Ton und Graphit einzeln in großen Bottichen mit Wasser angeruhrt und durch eine Batterie von jeweils tiefer gestellten Schlämmfässern geschwemmt. Verunreinigungen mit schwerem Gewicht sinken zu Boden, wahrend leichtere Teile durch feine Siebe zurückgehalten werden Die gereinigte Schlämmasse wird in Filterpressen auf Kuchen gepreßt und getrocknet In den Vereinigten Staaten wird auch windgesichteter Graphit verwendet

Graphit und Ton werden nun in bestimmtem Mengenverhältnis gemeinsam naß

vermahlen. Hierbei gilt, daß die Stifte umso weicher ausfallen, je mehr Graphit in der Mischung vorhanden ist. Die Verhaltnisse schwanken zwischen 70% Graphit fur die weichsten, bis herunter zu 30% fur die hartesten Minen. Zur Vermahlung bevorzugt man in Deutschland seit langer Zeit die sog Bohmische Mühle, die mit Mahlsteinen aus Granit arbeitet (s Abb. 201) In den Vereinigten Staaten dagegen werden in erster Linie Kugelmühlen, die mit hartestem Material gefüttert sind, bevorzugt. Neuerdings scheinen Versuche im Gange zu sein, Kolloidmühlen auch für diese Zwecke zu verwenden. Die gemahlene Masse wird erneut in der Filterpresse auf Kuchen gepreßt und kann nun entweder getrocknet und auf Vorrat gelagert werden, oder sie wird naß direkt zur Minenfabrikation weiterverwendet. Hierzu ist eine weitere Entwässerung nötig, wozu die Masse mehrfach auf Quetschwalzen oder in Misch- und Knetwerken behandelt wird Eine weitere Verdichtung des Materials wird dadurch erzielt, daß die Masse auf Pressen durch enge Matrizen gepreßt wird. Neuzeitliche Minenpressen arbeiten mit einem hydraulischen Druck von 600 *Atm.* Abb. 202 zeigt eine derartige Maschine von WERNER & PFLEIDERER, Kannstatt, die eine Tagesproduktion von 1000—1500 Gros aufweist. Nachdem die Masse genügend kompakt geworden ist, wird sie zum letztenmal durch eine Düse von sehr hartem Material (Korund, schwarzer Diamant) in endlosem Strang ausgepreßt Die Düsenweite bestimmt die Stärke späterer Minen. Der biegsame Minenstrang fällt zunächst kreisförmig in Holzkisten, aus welchen er auf Auflegebrettern von 3facher Bleistiftlange parallel dicht aneinandergereiht wird. Die Minen werden nun luftgetrocknet, wobei durch Nachrichten streng darauf geachtet wird, daß die Strange gerade bleiben. Sind die Minen lufttrocken, so werden sie auf tatsächliche Bleistiftlange zurecht geschnitten und in Brennkasten gefüllt Die Minen werden in den Brennkästen mit Koks uberschüttet, wodurch eine Verbrennung des Graphits wahrend des Gluhprozesses vermieden wird, und die Kästen dann luftdicht verschlossen Sie sind nun fur den keramischen Prozeß bereit Es ist zu erwahnen, daß sich zahlreiche Maschinenfabriken damit beschäftigt haben, die Arbeit des Auflegens auf Bretter maschinell in dem Zeitpunkt vorzunehmen, wo der Strang aus der Presse tritt. Am besten wurde dieses Problem in Amerika gelöst, wo es gelang,

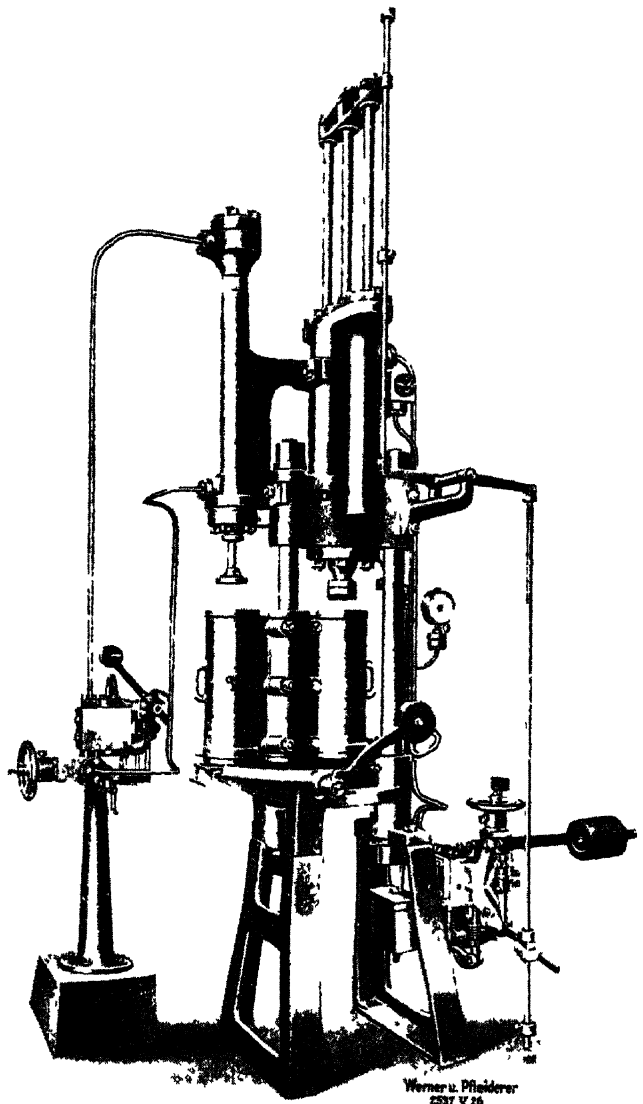



Abb 202 Hydraulische Graphitminenpresse mit automatischer Steuerung und dazugehoriger Einstampfpresse fur die Massebehalter Von WERNER & PFLEIDERER, Kannstatt-Stuttgart

den Strang sofort auf Bleistiftlange zuzuschneiden und auf Trockenbandern so zu trocknen, daß eine Einfüllung in die Brennkasten am Ende der Maschine vorgenommen werden kann.

Der keramische Prozeß besteht in mehrstundigem Glühen bei etwa 1000°. Am zweckmäßigsten erfolgt der Brand in Tunnelöfen, die durch Gas oder zerstaubtes Ol geheizt werden In diesen Öfen ist ein kontinuierlicher Brand moglich. Bei der verwendeten Temperatur erfolgt ein Sintern des Tones, ohne daß ein Schmelzen eintritt, wodurch die Mine ihre Schreibfähigkeit verlieren würde. Graphitminen werden in ihrer Schreibqualitat für bessere Stifte dadurch verbessert, daß man sie in Imprägnierapparaten unter Verwendung von Vakuum und Druck mit geschmolzenen Wachsmassen imprägniert. Hierzu dienen Mischungen von Japanwachs, Stearin, Paraffin und Paraffinöl.

Farb- und Kopierminen unterscheiden sich von den Graphitminen in der Herstellung vor allem dadurch, daß die Minen ihre Härte nicht durch einen keramischen Prozeß erhalten, weil dieser die Farbstoffe zerstören würde Als Bindemittel wird hier allgemein Gummitragant verwendet. An Stelle von Ton findet Kaolin Verwendung Die mechanische Gewinnung der Mine ist sonst im wesentlichen die gleiche wie bei den Schwarzbleiminen, nur arbeitet man für gute Kopierminen mit noch höherem Druck auf Spindelpressen, wie solche z. B. von F. EHRHARDT, Nürnberg, gebaut werden. Gute Gleitfähigkeit erzielt man bei Kopierminen nicht durch Imprägnierung, sondern durch Einverleibung von Stearaten oder analogen Verbindungen in die Minenmasse

Fettstifte bestehen aus einem Farbkörper (Ruß, Fettgelb, Chromgelb), Paraffin, Hammeltalg und ev. Harz.

2. *Die Bearbeitung des Holzes, das die Minen umgibt.* Die fertiggestellten Minen erhalten zu ihrem Schutze eine Hülle aus Holz und bei mechanischen Bleistiften eine entsprechende Hulse aus Metall.

Vom Holz wird verlangt, daß es sich leicht schneiden laßt, wofür sich rotes Cedernholz am besten eignet. Da die Cedernbestände der U. S. A fast völlig aufgebraucht sind, stammt das heutige Cedernholz fast ausschließlich aus starken Cedernholzpfählen, wie sie zur Einzaunung von Viehweiden in den Sudstaaten der U. S A. verwendet werden Als Ersatz fur die amerikanische Ceder kommt ostafrikanische Ceder in Betracht, ferner russische Erle, Linde und Kiefernsorten Die letzten 3 Holzgruppen müssen noch zur Erhöhung der Schneidefahigkeit mit einer paraffinartigen Imprägnierung versehen und gefarbt werden.

Die Holzstämme werden auf der Gattersäge in Bretter geschnitten und dann mittels der Kreissäge auf Klötze von Bleistiftlänge gebracht. Diese werden zu Brettern von 5—7facher Bleistiftstarke zersägt. Die geschnittenen Brettchen mussen nun, um ein späteres Verziehen zu vermeiden, vollig ausgetrocknet werden, was in Trockentunnels durchgefuhrt wird Die meisten derartigen Trockensysteme arbeiten zu Beginn unter Dampfzufuhrung, so daß eine tatsachliche Trocknung von innen heraus moglich ist Ersatzarten werden meistens gebeizt und imprägniert. In die getrockneten Brettchen werden durch Nutmaschinen mit schnell rotierenden Messern so viel Nuten gefrast, wie das Brettchen Bleistiftbreiten hat Der Radius der Nute hat die halbe Minenstarke

Nun kommen die Brettchen in die *Leimmaschine*, in welcher sie automatisch mit Leim bestrichen werden, worauf maschinell oder von Hand die Minen in die Nuten eingeführt werden Dann wird ein weiteres Brettchen aufgelegt, worauf die Brettchen unter starkem, meist hydraulischem Druck zusammengepreßt werden und in den entsprechenden Spannern bis zur Erhärtung des Leimes verbleiben Als Leim findet bester Lederleim Verwendung. Nach Erhartung des Leimes werden die Brettchen durch eine rotierende Schleifpapierrolle vom uberschüssigen Leim befreit und an den Enden auf gleiche Länge geschliffen. Die Brettchen kommen

nun in die Hobelmaschine, in welcher zuerst durch rotierende Messer das halbe Profil der Bleistifte ausgefräst wird. Beim Passieren des zweiten Messers kommen dann die der Brettchenzahl entsprechenden Stifte in rohem Zustand heraus. Je nach der Form der Messer erhält man 6eckige, runde und ovale Stifte. Die rohen Stifte werden nun in Schachtelmaschinen mittels Sandpapiers aufs feinste geglattet und gelangen nunmehr in die Poliererei. Vor dem Krieg war es ausschließlich üblich, die Stifte mit Schellack auf Poliermaschinen oder von Hand auszupolieren. Da Schellack während des Krieges nicht beschafft werden konnte, kam die deutsche Industrie auf die Verwendung von Celluloselacken. Diese erwiesen sich durch Verbilligung des Arbeitsprozesses dem Schellackverfahren als durchaus überlegen, so daß heute ein Polieren mit Schellack zu den Ausnahmefällen gehört. Die entsprechenden Celluloseesterlacke sind Nitro- bzw. Acetylcelluloselacke und enthalten außer diesen Bestandteilen in erster Linie niedrigsiedende Lösungsmittel.

Bei Celluloselacken geht der Polierprozeß so vor sich, daß die Stifte ein Lackbad mehrfach passieren, an dessen Ende der überschüssige Lack durch Filz oder Gummidichtungen abgestreift wird. Die Stifte fallen auf ein Trockenband und müssen im Verlauf von 2′ schon so getrocknet sein, daß sie in Kisten bis zum nächsten Arbeitsgang aufeinandergelegt werden können.

Zur Entfernung der überschüssigen Politur werden die Stifte mittels schnell rotierender Messer geschärft und erhalten einen Stempel. Zum Stempeln dienen Maschinen, die Messing- oder Aluminiumbronze aufnehmen und unter gleichzeitiger Erwärmung in die Stifte einprägen. Seit einiger Zeit findet an Stelle pulverförmiger Bronzen auch auf Rollen aufgetragene Bronze (Bronzefolien) Verwendung. Feine Bleistifte werden mit echtem Blattgold gestempelt.

Zum Schluß bindet man die Stifte auf Dutzende und bringt sie, in Schachteln verpackt, in den Handel. *L. Barensfeld.*

Bleiverbindungen. An dieser Stelle sollen die technisch wichtigen Verbindungen des Bleis behandelt werden, soweit sie nicht unter Bleifarben besprochen worden sind oder an anderer Stelle Erwähnung finden

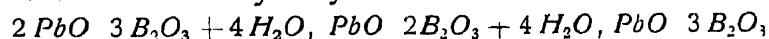
Bleiacetat s Essigsäure.

Bleiantimoniat, Neapelgelb, s. Antimonverbindungen, Bd. I, S. 544.

Bleiarsenat s. Arsen, Bd. I, S. 591.

Bleiazid, $Pb(N_3)_2$, bildet farblose, glanzende Nadeln, die dem Chlorblei tauschend ahnlich sehen, aber schon bei gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt explodieren. Sie werden deshalb zweckmäßig unter Wasser aufbewahrt. 1 *l* siedendes Wasser lost $^1/_2$ *g* der Substanz In Ammoniak ist sie praktisch unlöslich Sie färbt sich am Licht etwas gelb und zersetzt sich beim Erwarmen mit Essigsaure oder Kochen mit Wasser. Zur Darstellung fällt man eine Losung von Natrium- oder Ammoniumazid mit Bleiacetat, von dem man keinen Uberschuß anwenden darf, da sich Bleiazid in diesem lost (TH CURTIUS, *B* 24, 3345 [1891]; vgl A G LOWNDES, *E P.* 160 953 [1920]) Die Verbindung dient als Initialzünder (L WOHLER, *Ztschr angew Chem.* 24, 2095 [1911]) Vgl. Explosivstoffe.

Bleiborat. Das Metaborat, $Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O$, scheidet sich beim Vermischen kalter *konz.* Losungen von Bleinitrat und Borax als weißer Niederschlag ab Es ist in Wasser und Alkohol schwer loslich, leichter in verdünnter Essig- und Salpetersaure Durch Wasser wird es hydrolysiert. Hierbei entstehen die Salze

$$2\,PbO\ 3\,B_2O_3 + 4\,H_2O,\ PbO\ 2\,B_2O_3 + 4\,H_2O,\ PbO\ 3\,B_2O_3$$

Diese schmelzen beim Erhitzen zu farblosen oder schwach gelben, stark lichtbrechenden Glasern zusammen. Auch durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Bleioxyd in beliebigen Verhaltnissen werden Glaser erhalten, deren Harte mit dem Borgehalte zunimmt Bleiborat eignet sich ferner zur Herstellung von Olfarben (J. MEURANT, *D R. P* 223 754). Im Leinolanstrich leistet es dem Meerwasser

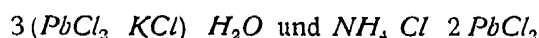
bei gleichzeitiger Lufteinwirkung langer Widerstand als andere Bleifarben und wird deshalb zum Anstreichen von Schiffen, Brücken, Schleusen u. s. w. besonders empfohlen (s. ferner Sikkative).

Bleicarbonate. *a)* Neutrales Bleicarbonat, $PbCO_3$, kommt in der Natur in weißen durchscheinenden, wohlausgebildeten rhombischen Krystallen als Weißblei oder Cerussit, ferner in Doppelverbindung mit 1 *Mol.* Bleichlorid als Weißhornerz oder Bleihornerz vor. *D* 6,47 (6,60). Zur künstlichen Darstellung fallt man Bleinitrat oder -acetat lösung mit uberschüssigem Alkalicarbonat, am besten Ammoncarbonat, oder leitet Kohlensäure in verdünnte kalte Bleiacetatlösung ein. Bei langsamer Bildung scheidet es sich krystallinisch in sechsseitigen Tafeln aus. Neuere billigere Verfahren gehen von Bleichlorid aus, das man mit Calciumhydroxyd oder Ammoniak und Kohlendioxyd behandelt (A. NATHANSON, *D R. P.* 413 021, CHEMICAL AND METALLURGICAL CORP und ST. C SMITH, *F. P* 592 512 [1925]), oder vom Bleisulfat, das gleichfalls der Einwirkung von Ammoniak und Kohlendioxyd unterworfen wird (ST C SMITH, *F. P* 596 813, *E. P* 239 257 [1924], *BASF, D. R P.* 420 638) Bleicarbonat ist erst in 23 000 Tl Wasser loslich, leichter bei Gegenwart von Ammonsalzen, besonders Salmiak, und namentlich von Kohlensäure Durch kaltes Wasser wird es nicht verändert, durch heißes in basische Salze übergeführt (R. SARVADORI, *Gazz. Chim Ital.* **34**, I, 87 [1904]). Beim Erhitzen zerfallt es in Kohlensäure und Bleioxyd, eine Reaktion, die bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit reversibel ist. Schließlich sei noch auf die merkwürdige Eigenschaft der Lavulose aufmerksam gemacht, Bleicarbonat bei Gegenwart von Soda in Losung zu halten (J. STERN und P HIRSCH, *Ztschr. angew. Chem.* 7, 116 [1894]).

Neutrales Bleicarbonat kommt als Anstrichfarbe unter dem Namen „Silberweiß" in den Handel, hat aber keine technische Bedeutung. Siehe Bleifarben, S 507.

b) Basisches Bleicarbonat, Bleiweiß, s. Bleifarben, S. 495.

Bleichloride. *a)* Neutrales Bleichlorid, $PbCl_2$, findet sich natürlich als Cotunnit in rhombischen Krystallen im Krater und den Lavaströmen des Vesuvs, ferner in Verbindung mit Bleioxyd und Bleicarbonat (Bleihornerz). Es bildet weiße, seideglanzende, rhombische Krystalle (*D* 5,802), zuweilen große rhombische Blättchen oder Pyramiden, meist aber ein mehr oder minder feines krystallinisches Pulver. *Schmelzp.* etwa 500°, *Kp* 956°, spez. Warme bei 0—100° 0,0650. Es destilliert im Kohlensäurestrom unzersetzt und gibt erst bei hoher Temperatur Chlor ab 1 *l* gesättigte wässerige Losung enthalt bei 8° 7 *g* $PbCl_2$, bei 15° 9,09 *g*, bei 25° 10,8 *g*, bei 100° 33,4 *g*. Bei Anwesenheit von verdunnter Salzsaure, Natrium- und Calciumchlorid ist die Löslichkeit geringer. Rauchende Salzsaure dagegen lost bei 17° 3% $PbCl_2$, indem Komplexbildung eintritt. Schwefelwasserstoff scheidet z B aus dieser Losung kein Bleisulfid aus, wohl aber nach dem Verdunnen mit Wasser. Aber auch in *konz* Losungen von Alkali- und Erdalkalichloriden ist Bleichlorid loslicher als in Wasser Verbindungen von der Formel

$$3(PbCl_2\ KCl)\ H_2O \text{ und } NH_4\ Cl\ 2\ PbCl_2$$

sind isoliert worden, wobei in der wasserigen Losung dieser Substanzen das komplexe Ion $PbCl_4''$ enthalten ist Diese Komplexverbindungen spielen in neuerer Zeit fur die Gewinnung von Blei aus bleiarmen Erzen, Abfallprodukten u s w eine gewisse Rolle; s Blei, Bd. **II**, 471 und *E. P* 187 195 [1921] von A NATHANSON. Nach letzterem Verfahren werden Bleiglanz enthaltende Erze mit *Cl* oder Hypochloriten bei niederer Temperatur in Gegenwart von Chloriden behandelt, die $PbCl_4$ enthaltende Lösung durch Ausblasen u. s. w. in $PbCl_2$ oder in $PbSO_4$ bzw mit Kalk in PbO_2 verwandelt. Auch Alkohol und Glycerin nehmen etwas Bleichlorid auf. Natriumacetat, besonders aber Natriumthiosulfat sowie Kali- und Natronlauge losen es leicht. Wasserstoff und Kohle bei Gegenwart von Dampf reduzieren geschmolzenes Bleichlorid. Für sich allein zersetzt Wasserdampf die Verbindung bei

Verbindung bei Temperaturen von 110° ab zu Bleioxychlorid und Salzsäure. Geschmolzenes Bleichlorid bildet nach dem Erkalten eine hornartige, schneidbare Masse, die in der Technik den Namen Hornblei führt.

Leitet man Chlor in Bleichloridlösung, so entsteht eine rote Flüssigkeit, die Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, enthält A. SEYEWETZ und H. TATU (*Bull Soc chim. France* [4] **39**, 647 [1926]) haben das Doppelsalz $PbCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ hergestellt, indem sie eine Suspension von $PbCl_2$ in HCl von 21° *Bé* mit der berechneten Menge NH_4Cl versetzen und mit HNO_3 von 48° *Bé* oxydieren. Das gelbe Salz liefert mit viel Wasser kolloidales Bleisuperoxyd. Beim Erwärmen über 120° entwickelt es nascierendes Chlor, das zur Chlorierung organischer aromatischer Substanzen geeignet erscheint.

Zur Darstellung von Bleichlorid behandelt man Bleioxyd mit Salzsäure oder fällt ein lösliches Bleisalz mit Kochsalzlösung oder besser mit Salzsäure. Man löst granuliertes Blei in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Die vom Niederschlag befreite Lösung, welche die gesamte Salpetersäure enthält, dient zum Lösen neuer Bleimengen. Wenn man einen Überschuß von Salzsäure angewendet hat, so geht nunmehr dieser Lösungsprozeß schwieriger von statten, weil sich die Bleikörner schnell mit einer Kruste von Bleichlorid überziehen, die den weiteren Angriff der Säure hindert. Man tut deshalb gut, der Abfallsalpetersäure so viel Bleinitratlösung zuzufügen, wie zum Ausfällen der vorhandenen Salzsäure notwendig ist, bevor man sie wieder zum Auflösen von Metall benutzt (W. SHAPLEIGH, *D. R. P.* 52629). Bequemer gestaltet sich die Gewinnung von Bleichlorid, wenn man es durch Umsetzung von technischem Bleiweiß mit Salzsäure darstellt. Man verreibt die Farbe auf Trichtermühlen auf das feinste mit Wasser und fügt unter energischem Rühren so lange Säure hinzu, als noch Aufbrausen stattfindet. Ein erheblicher Überschuß von Salzsäure muß vermieden werden. Nötigenfalls muß man ihn durch vorsichtigen Zusatz von Bleiweiß abstumpfen. Das so entstandene Bleichlorid ist äußerst fein verteilt. Direkte Darstellung von Bleichlorid aus Bleimolybdat oder Bleimolybdat enthaltenden Mineralien s. CONSORTIUM FÜR NASSMETALLURGIE, *D. R. P.* 414628. Bleichlorid dient in Pastenform zur Fabrikation von Bleichromat.

b) Bleioxychloride. Basische Bleichloride kommen in der Natur in wechselnder Zusammensetzung vor (Matlockit, Penfieldit, Mendipit). Die Verbindung $PbCl_2 \cdot PbO$ bildet lange dünne Nadeln, welche nicht unzersetzt schmelzen. Sie zersetzt sich von 524° ab, bei 615° ist sie völlig geschmolzen. Nach dem Wiedererstarren ist sie graubraun gefärbt, liefert aber ein fast weißes Pulver. Ihr Hydrat $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ wird technisch durch Behandlung von Bleiglätte mit Kochsalz hergestellt. 100 Tl. feingemahlene Glätte werden mit 25—30 Tl. Kochsalz (Gewerbesalz) innig gemischt und in geräumigen gußeisernen oder hölzernen Gefäßen mit warmem Wasser zu einem steifen Brei angerührt. Dieser wird 12—15^h lang gründlich durchgearbeitet. Da er sich hierbei stark aufbläht, muß er mit etwas warmem Wasser auf die frühere Konsistenz gebracht werden. Nach 4—5 Tagen, während deren die Masse tagsüber energisch bei 20—24° gerührt wird, ist kein unzersetztes Bleioxyd mehr vorhanden und die Mischung rein weiß geworden. Die Operation wird in sog. Chlorbleimühlen (Naß- oder Schleppmühlen), Trommelmühlen oder Kollergängen vorgenommen. Es ist Wert darauf zu legen, daß die Mühlen im Innern möglichst wenig Eisenteile enthalten. Aus der Reaktionsgleichung $2PbO + 2NaCl + 2H_2O = PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2 + 2NaOH$ ersieht man, daß bei dem Prozesse Natronlauge entsteht. Diese muß durch Auswaschen oder durch Abstumpfen mit einer Mineralsäure entfernt werden, kann aber bei der Masse verbleiben, wenn man diese zur Herstellung basischer Bleichromate verwenden will. Die Herstellung von Bleichromat bildet die Hauptanwendung des Bleioxychlorids (vgl. G. BOGNER, *Farbe und Lack* **1924**, 40).

Dasselbe Bleichlorid entsteht, wenn man eine heiße *konz.* Lösung von Bleichlorid mit Kalkwasser fällt. Ersteres muß im Überschuß vorhanden sein. Das

entstandene Produkt kommt als PATTISSONs Bleiweiß in den Handel, s. Bleifarben, S 508. Glüht man trockenes Bleioxychlorid, so entsteht das ockergelbe TURNERs-Gelb, angeblich $PbCl_2$ 3 PbO, aber wohl nicht einheitlich. Es ist jetzt ebensowenig mehr im Handel wie das Kasseler Gelb, das, durch Zusammenschmelzen von 10 Tl. Bleiglätte und 1 Tl. Salmiak erhalten, ein Bleioxychlorid der Formel $PbCl_2 \cdot 7 PbO$ sein soll, jedenfalls aber auch keine reine chemische Verbindung darstellt.

Bleichromate. *a)* Neutrales Bleichromat, $PbCrO_4$, wird als Mineral Rotbleierz in monoklinen, dunkelgelben Krystallen gefunden, künstlich durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Kaliumchromat oder -bichromat als amorphes orangegelbes, bei langsamerem Enstehen krystallinisches Pulver von rötlicherem Farbton erhalten. D_{15} 6,123. Es ist als wichtigste gelbe Farbe trotz großer Giftigkeit unentbehrlich, s. Chromfarben.

b) Bleibichromat, $PbCr_2O_7$, braunrote Kryställchen, dargestellt durch Einwirkung von Chromsäure auf Bleichromat oder Bleioxyd

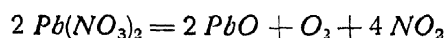
c) Basische Bleichromate. Die Verbindung $2 PbO \cdot CrO_3$ entsteht durch Verrühren einer Paste des neutralen Salzes mit Bleiglätte oder besser durch Behandlung von basischem Bleiacetat mit Kaliumchromat oder des oben beschriebenen rohen alkalihaltigen Bleioxychlorids mit einem Chromat. Es ist unter dem Namen Chromrot eine der wertvollsten Mineralfarben, s. Chromfarben. Die Verbindung $3 PbO \cdot CrO_3$ kommt in glänzenden roten hexagonalen Prismen als Melanochroit oder Phönicit natürlich vor, kann aber auch künstlich erhalten werden.

Blei, harzsaures, Bleiresinat, wird durch Fällung von harzsaurem Natrium mit einem Bleisalz oder durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Kolophonium dargestellt. Im ersten Falle enthält es beträchtliche Mengen von Wasser. Gutes Bleiresinat ist in Chloroform und in heißem Terpentinöl völlig löslich. Es wird Farbanstrichen zugesetzt, um ihr Trocknen zu beschleunigen. Weiteres s. Sikkative.

Blei, holzessigsaures, s. Essigsäure

Blei, holzölsaures und ***leinölsaures,*** s. Sikkative.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, krystallisiert in regelmäßigen Oktaedern oder deren Kombination mit Würfeln und Pentagondodekaedern, kann aber auch monokline Krystalle bilden Aus reinem Wasser erhalten, sind sie porzellanartig trübe, weil sie dann etwas basisches Salz enthalten, aus schwach salpetersaurer Lösung wasserhell. D_{20}^{20} 4,530 Brechungsindex bei 20° 1,7820 für Natriumlicht. Die Substanz löst sich wie die meisten Salze in Wasser unter Volumenverminderung. Bei 0° lösen 100 Tl. Wasser 38,8 Tl. Salz, bei 10° 48,3 Tl., bei 20° 56,5 Tl, bei 30° 66 Tl, bei 40° 75 Tl., bei 50° 85 Tl, bei 60° 95 Tl., bei 80° 115 Tl, bei 100° 138,8 Tl Salpetersäure setzt die Löslichkeit stark herab. 100 Tl Methylalkohol lösen bei 20,5° 0,04 Tl., Äthylalkohol 1,37 Tl. Beim Erhitzen zersetzt sich Bleinitrat unter Entwicklung von Sauerstoff und Stickoxyden. Feuchtes Salz gibt diese schon bei 100° ab, ganz reines erst bei 205—223°, lebhaft bei 357°. Es hinterbleibt schließlich Bleioxyd

$$2 Pb(NO_3)_2 = 2 PbO + O_2 + 4 NO_2$$

Als Zwischenprodukte entstehen basische Nitrate, von denen die Verbindung $Pb(NO_3)_2 \cdot 3 PbO$ erst bei Rotglut Bleioxyd liefert. Bleinitrat bildet eine große Anzahl basischer Nitrate und Komplexsalze, die aber kein technisches Interesse haben Es verbindet sich ferner mit Pyridin und Thioharnstoff. Die Handelsware ist selten nennenswert verunreinigt.

Zur Darstellung löst man Bleiglätte oder Bleiweiß in heißer verdünnter Salpetersäure und läßt die sauer reagierende Lösung in Steingutgefäßen krystallisieren, oder man geht direkt vom metallischen Blei aus, das man vorher granuliert hat. Die Darstellung bietet keinerlei erwähnenswerte Besonderheiten In Zündholzfabriken gewinnt man bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure neben

dem Hauptprodukt Bleisuperoxyd eine Lauge, die Bleinitrat enthält und zur Krystallisation eingedampft wird Auch durch Umsetzung von Mangannitrat mit Bleisuperoxyd erhält man — neben Mangansuperoxyd — Bleinitrat (E. WINSHIP, *A. P.* 1 502 079).

Die Verbindung wird in der Zündholzindustrie gebraucht Sie dient zur Herstellung von Bleichlorid, von Bleichromaten und Farblacken. In diesen Fällen verwendet man natürlich nicht die Krystalle, sondern die ursprüngliche Lösung. Aus Bleinitrat kann durch Umsetzung mit Ammoniak ein besonders reines und haltbares Ammonnitrat erhalten werden (MILIS, *D. R. P.* 164 609), jedoch hat diese Methode kein technisches Interesse. Verwendung zur Darstellung von Alkalinitrat s. WOLFF & CO., Pulver- und Sprengstoffabrik, *D R P* 415 171 Schließlich ist die Verbindung als guter und billiger Ersatz des Kupfersulfats in der Färberei vorgeschlagen worden, weil sie mit Chrombeize und Hämatein ein schönes Schwarz erzeugt (M. R. MOFFAT und H. S. SPIRA, Textil- und Färberztg. **5**, 349 [1907]).

Bleinitrit, $Pb(NO_2)_2\ H_2O$, wird durch Umsetzung von Bleichlorid mit Silbernitrit als außerst losliche und zersetzliche Substanz erhalten Sie bildet ein basisches Nitrit, $Pb(NO_2)_2\ Pb(OH)_2$, ferner Doppelsalze mit Alkalinitriten und mit Bleinitrat In der alteren Literatur sind zahlreiche Bleinitrite beschrieben, deren Zusammensetzung erst von CHILOSOTTI aufgeklart wurde (Atti R. Accad Lincei [Roma], Rend [5] **17**, I, 824; II, 173, 474 [1908]) Eine technische Verwendung haben sie nicht

Bleioxalat s. Oxalsaure.

Bleioxyde. *a)* Bleisuboxyd, Pb_2O, ein samtschwarzes Pulver, wird durch Erhitzen von Bleioxalat unter Luftabschluß auf 250—300° gewonnen. Es ist die Ursache des Anlaufens des Bleis (S. TANATAR, *Ztschr. anorgan Chem.* **27**, 304 [1901]). Die Einheitlichkeit der Verbindung wird neuerdings mit guten Gründen bestritten (A. E. VAN ARKEL, *Rec. Trav Chim. Pays-Bas* **44**, 652 [1925], F. AUTENAST und H. TERREY, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 1546). Man gewinnt die Substanz ferner durch Erhitzen von Bleioxyd oder anderen Bleiverbindungen mit Kohlehydraten, fein verteiltem Kohlenstoff u. s. w. auf etwa 300° unter Luftabschluß („SUBOX" AKT.-GES, Zürich, *D R P.* 409 846, s auch L. GUTERSOHN, *D. R P.* 440 978, *Chem-Ztg* **48**, 381 [1924]) sowie direkt aus Blei durch vorsichtige Oxydation mit Luft (G. SHIMADZU, *F. P.* 610592, *E. P* 218 119 [1923]) Siehe auch Bleifarben, Bd. **II**, 514, daselbst auch weitere Literatur.

b) Bleioxyd, Bleiglätte, Glätte, Silberglätte, Goldglätte, Schuppenglatte, Konigsgelb, Neugelb, Massicot, Lithargyrum, *PbO*, kann in verschiedenen Modifikationen hergestellt werden. Gelbes Oxyd entsteht durch Kochen von Bleihydroxyd mit 10%iger Natronlauge als gelblichgrünes krystallinisches Pulver (D_4^{20} 9,50—9,52), das beim Reiben gelbbraun wird Erhitzt man es dann auf 620°, so sieht es nach dem Erkalten wieder hellgelb aus Die gelbe Form ist also bei 620° stabil, bei gewohnlicher Temperatur instabil Beide Produkte zeigen aber gleiche Loslichkeit und Leitfähigkeit und mussen deshalb als identisch betrachtet werden. Rotes Bleioxyd wird erhalten, wenn man Bleihydroxyd mit *konz* Lauge kocht. Es ist bestandiger und weniger loslich als die gelbe Modifikation *D* 9,28.

Bleioxyd krystallisiert beim Abkuhlen der geschmolzenen Glatte in rhombischen Oktaedern Der *Schmelzp.* liegt bei etwa 880°. Schon unterhalb desselben verdampft es mit erheblicher Geschwindigkeit Es lost sich erst in 7000 Tl Wasser. Die Reduktion mit Kohle setzt bei 400—500° deutlich ein. Auch Kohlenoxyd, Cyankalium, Natrium und Carbide reduzieren es leicht. Wasserstoff liefert uber 235° Blei, unterhalb dieser Temperatur Bleisuboxyd.

Die Verbindung ist amphoterer Natur und lost sich deshalb in Sauren und Alkalien *Konz* Salzsaure liefert weißes Chlorblei, Jodwasserstoffsaure gelbes Jodblei, Schwefelwasserstoff schwarzes Sulfid Flußsäure greift nicht merklich an In Beruhrung mit Glas bildet die wasserige Bleioxydlosung Bleisilicate Aus Salmiak wird Ammoniak freigemacht Beim Kochen von Bleioxyd mit Kochsalzlosung entstehen Bleioxychloride neben Atznatron („SCHEELEscher Atznatronprozeß") Von

Zuckerlosung wird Bleioxyd namentlich bei Gegenwart von Alkali in betrachtlicher Menge aufgenommen, indem es mit dem Zucker Komplexverbindungen bildet Mit Kieselsaure und Silicaten verschmolzen, liefert es leichtschmelzbare Glaser In Mischung mit Kautschuk, besonders den gewohnlichen Rohgummisorten, ubt es einen sehr gunstigen Einfluß auf den Vulkanisationsprozeß aus Gleich anderen Bleiverbindungen beschleunigt es das Eintrocknen des Leinols an der Luft

Als Handelsprodukte sind Bleiglatte und Massicot streng zu scheiden Sie entstehen auf verschiedenen Wegen und haben nicht nur abweichende außere Eigenschaften, sondern auch in einzelnen Fallen ein anderes chemisches Verhalten (s Bleifarben, S 509). Bleiglatte ist als geschmolzenes, krystallinisch erstarrtes Bleioxyd aufzufassen. Es ist zur Herstellung von Mennige ungeeignet Bei schnellem Erkalten ist es von gelblicher, bei langsamem Erkalten von rotlicherer Farbung (Goldglätte) Letztere wird durch Spuren von Beimengungen (Mennige u s. w.) bedingt. Massicot ist ein gelbliches Pulver von amorpher Struktur.

Lost man Bleiglatte in Essig- oder Salpetersaure, so bleiben Schwerspat, Ocker, Ton, Sand u s w ungelost zuruck und konnen also leicht erkannt werden Absichtliche Beimengungen sind sehr selten (BECK, *Ztschr analyt Chem* **47**, 466 [1908], SACHER, *Chem-Ztg* **32**, 62 [1908], *Lunge-Berl* III, 342, 383, 390, 403, 975) Der Gehalt an Kupferoxyd soll 0,0017%, an Antimonoxyd 0,006% und an Wismutoxyd 0,008% nicht ubersteigen, wenn das Bleioxyd in der Glasfabrikation Anwendung finden soll.

Es dient in erster Linie besonders zu Krystall- und Flintglas, zu Straß, zu Glasuren, ferner als Flußmittel in der Glas- und Porzellanmalerei Ein großer Teil des Bleioxyds wird auf andere Bleiverbindungen weiterverarbeitet, so auf Mennige, Bleisuperoxyd, Plumbate, Bleizucker, Bleiessig, Bleiweiß, Chromgelb. Eine geringe Menge findet bei der Herstellung von Firnissen und Pflastern Verwendung.

c) Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, wird durch Alkalien aus den Losungen der Bleisalze als weißer, voluminoser Niederschlag gefällt. Beim Stehen einer heißfiltrierten Lösung von Bleiglatte in Kalilauge scheidet sich die Verbindung $2PbO\ H_2O$ in stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen ab. $3PbO\ H_2O$ entsteht aus Blei an feuchter, kohlensäurefreier Luft. Ferner krystallisiert es in glanzenden Oktaedern aus, wenn man eine gesättigte Losung von basischem Bleiacetat mit wasserigem Ammoniak in verschlossener Flasche mischt. Im ersteren Falle bildet sich gleichzeitig eine aquivalente Menge Wasserstoffsuperoxyd· $Pb+2H_2O+O_2=Pb(OH)_2+H_2O_2$ Bleihydroxyd ist ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver, das rotes Lackmuspapier blaut. Bei 130° gibt es Wasser mit merklicher Geschwindigkeit ab, indem es in Bleioxyd übergeht Es hat gleichzeitig schwach basischen und sauren Charakter und löst sich deshalb in uberschussigen fixen Alkalien. In Wasser ist es etwa $1\frac{1}{2}$mal so löslich wie Bleioxyd. Mit Strontiumchlorid, mit Calciumchlorid und gleichzeitig Calciumoxyd bildet es Doppelsalze Ferner vermag es mit zahlreichen organischen, hydroxylhaltigen Korpern, wie mit Milch-, Apfel-, Weinsaure, Glycerin und Rohrzucker, zu löslichen Komplexverbindungen zusammenzutreten

d) Mennige, Bleiorthoplumbat, Pb_2PbO_4, s Bleifarben, S 509

Neben dem Bleiplumbat haben noch Calcium- und Natriumplumbat Interesse

Calciumplumbat, Ca_2PbO_4, bildet ein schweres, fleischfarbenes bis gelbrotes Pulver, das in Wasser unloslich ist und vor Feuchtigkeit und Kohlensaure geschutzt aufbewahrt werden muß Mit 4 *Mol.* Wasser bildet es ein Hydrat Zur Darstellung erhitzt man Kalk oder Calciumhydroxyd mit Bleioxyd (Mennige, Bleicarbonat) in einem derartigen Verhältnis, daß auf 2 Atome *Ca* 1 Atom *Pb* kommt (G. KASSNER, *D. R P.* 52459, *Dinglers polytechn Journ* **274**, 185 [1889], *Arch. Pharmaz.* **232**, 375 [1894]) Unter starkem Gluhen und fleißigem Rühren setzt man die Mischung der Luft aus Sie nimmt dann Sauerstoff auf und gibt — bei Verwendung von Bleicarbonat — Kohlensaure ab. Sobald kein Sauerstoff mehr absorbiert wird, unterbricht man die Operation Man kann ferner auch von geschmolzenem Blei ausgehen und dieses bei reichlicher Luftzufuhr mit Kalk in innigste Berührung bringen (J MARX, *D R P* 79454). Es bildet sich dann zunächst Bleioxyd.

Calciumorthoplumbat wird durch Säuren in deren Kalksalz und Bleisuperoxyd zerlegt In wässeriger Suspension wird es von Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Wasser allein bei 150° zersetzt KASSNER schlug es zur Oxydation von Ferro- zu Ferricyankalium und zur technischen Herstellung von Sauerstoff vor, den es bei hohem Erhitzen entwickelt Die Zersetzungstemperatur liegt etwa 200° höher als die des Bariumsuperoxyds Leitet man kohlensäurehaltige Ofengase über die Verbindung, so geht sie in ein Gemisch von Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd über, das mit überhitztem Dampf bei relativ niedriger Temperatur Sauerstoff liefert Durch stärkeres Erhitzen gewinnt man dann Kohlensäure, und schließlich wird die erhaltene Mischung von Kalk und Bleioxyd zu Calciumplumbat regeneriert Das schön ausgearbeitete Verfahren hat keine Bedeutung erlangt

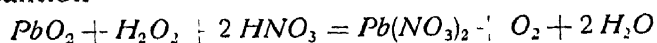
Calciumplumbat findet in der Zündholzindustrie Verwendung Es ist ein Bestandteil der SCHWIENINGschen Masse (ROTTEN, *D R P.* 86203; vgl. *E P.* 6052 [1896]), welche zur Herstellung ungiftiger Zündhölzer dient und an wesentlichen Bestandteilen noch Kaliumchlorat, Bleithiosulfat und roten Phosphor enthält. Sie wurde bekanntlich vom Deutschen Reich angekauft und den Zündholzfabrikanten zur Verfügung gestellt, als die Verwendung des weißen Phosphors zur Fabrikation von Streichhölzern gesetzlich verboten wurde

Natriumorthoplumbat, Na_4PbO_4, hat noch keine technische Verwendung gefunden, trotzdem es leicht erhältlich ist Man verschmilzt Bleioxyd mit Natriumnitrat und überschüssigem Ätznatron (P NAEF, *D R P* 66229) Die Mischung muß beständig gerührt werden. Sie wird nach und nach steifer, schließlich trocken und wird längere Zeit auf Rotglut erhitzt Man kann den Salpeter durch Luftoxydation und das Ätznatron durch Soda ersetzen (CHEM FABRIK BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, *D R P* 72619) Im letzteren Falle ist eine sorgfältige Regelung der Reaktionstemperatur nötig Denn diese ist am günstigsten nahe der Schmelztemperatur der Soda Das Natriumplumbat kann leicht isoliert werden Durch Einwirkung von heißem Wasser liefert es Natronlauge und Bleisuperoxyd $Na_4PbO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 4\,NaOH$. Es ist ferner zur Herstellung von Ferrisalzen, organischen Farbstoffen, Firnissen und Zündwaren in Vorschlag gebracht worden.

Salze der Metableisäure, H_2PbO_3 (CHEM FABR BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, *D R P* 72619) und von Polybleisäuren (G KASSNER, *D. R P* 82583) werden technisch nicht angewendet

e) Bleisuperoxyd, Bleihyperoxyd, PbO_2, kommt als Schwerbleierz, Plattnerit, in Schottland (Leadhills) in 6seitigen Prismen krystallisiert vor 1780 zuerst beobachtet, wurde es 1807 durch VAUQUELIN genauer untersucht.

Natürliches Bleisuperoxyd ist meist ein braunes oder graues krystallinisches Pulver (*D* 9,39—9,45) Künstliches bildet braune, 6seitige Tafeln oder feine Krystallschuppen (*D* 8,9—9,19). In Wasser ist es äußerst schwer löslich, erheblich mehr bei Zusatz von Säuren Amorphes ist viel leichter löslich als krystallinisches Da es sich wie ein Oxyd des 4wertigen Bleis verhält, so gibt es mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd Dagegen ist es durch leichte Sauerstoffabgabe charakterisiert Am Licht oder bei gelindem Erwärmen geht es in Sauerstoff und Mennige über, bei stärkerem Erhitzen in Bleioxyd Mit leicht brennbaren Stoffen, wie rotem Phosphor oder Schwefel, zusammengerieben, bewirkt es Entzündung, mit gelbem Phosphor sogar Explosion Schwefelsäure gibt Sauerstoff und Bleisulfat Eben dieses Salz entsteht unter Erglühen, wenn man schweflige Säure auf Bleisuperoxyd einwirken läßt. Salzsäure löst das Superoxyd zu einer rotgelben Flüssigkeit ($PbCl_4$), welche leicht in Bleichlorid und Chlor zerfällt, aus Jodkaliumlösung wird Jod abgeschieden. Kohle reduziert die Verbindung bei etwa 260°, Kohlenoxyd schon bei 80° unter Bildung von Bleicarbonat Mit Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure bildet sich Bleinitrat in quantitativer Reaktion

$$PbO_2 + H_2O_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + O_2 + 2\,H_2O$$

Bleisuperoxyd hat amphoteren Charakter. Deshalb verhält es sich einerseits wie eine schwache Base, andererseits reagiert es auch mit starken Basen So bildet es mit Kali, Natron und Kalk Salze, die der Formel Me_2PbO_3 entsprechen (Metaplumbate) und auch aus Bleioxyd und Alkali bei Luftzutritt gewonnen werden können

In kolloidaler Form erhält man das Superoxyd, wenn man Bleiacetat in Gummi-arabicum-Lösung mit Chlorkalk oxydiert (*Heyden, D. R P.* 227 491).

Bleisuperoxyd entsteht durch Hydrolyse der Plumbate, durch Elektrolyse von Bleilösungen (an der Anode), durch Einwirkung vieler Oxydationsmittel auf Bleioxyd oder Bleisalze So erhält man

es durch Behandlung von Bleioxyd oder besser seiner alkalischen Losung mit Chlor- oder Bromwasser sowie mit Hypochlorit, mit alkalischer Permanganat- oder Ferricyankaliumlosung, mit Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Persulfaten, durch Schmelzen von Bleiglatte mit Kaliumchlorat.

Am einfachsten ist es, aus Mennige durch Salpetersaure das Bleioxyd herauszulosen Man digeriert 10 Tl. mit 25 Tl. Wasser angeruhrte Mennige mit 13 Tl Salpetersaure (*D* 1,18), die man mit 20 Tl Wasser verdunnt hat Nach dem Abpressen des ungelosten Superoxyds wird das Filtrat auf Bleinitrat verarbeitet In Zundholzfabriken wird ein Gemisch von Bleisuperoxyd und Bleinitrat gebraucht, das sog. „Gemenge" Man gewinnt es durch Behandlung der Mennige mit starker reiner Salpetersaure (40° *Bé*, *D* 1,384), eine Operation, die man das „Abbrennen" nennt Bei der Reaktion erwarmt sich die Mischung ziemlich stark. Sie bildet nach dem Erkalten eine steife, salbenartige Masse Ein Uberschuß von Salpetersaure muß vermieden werden

Ein zweites Darstellungsverfahren beruht auf der Oxydation von Bleizucker mit Chlorkalk. Das fein gepulverte oder besser in Wasser geloste Salz wird mit blank filtrierter Chlorkalklosung unter stetem Ruhren zum heftigsten Sieden erhitzt Die Flussigkeit darf zuletzt nicht mehr nach Chlor, sondern muß nach Essigsaure riechen. Eine filtrierte Probe darf mit Schwefelwasserstoff kein Schwefelblei mehr geben, andernfalls man noch Chlorkalklosung nachfullen muß Der braune Niederschlag setzt sich schnell ab und wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen In der Farbtechnik stellt man sich durch Auflosen von 22,5 *kg* Bleiglatte in 42 *kg* 49%iger Essigsäure eine Bleiacetatlosung her, zu deren Oxydation man etwa 27 *kg* Chlorkalk benotigt. Statt des Bleiacetats kann man auch das Chlorid verwenden Auch bei der Behandlung von Bleisulfat mit Chlor bei Gegenwart von Magnesia oder Natronlauge entsteht Bleisuperoxyd (L. FRIEDRICH, E. MALLET und PH. A GUYE, *Moniteur* [4], **20**, II, 517 [1906]; M. GRUNBAUM, *A. P* 1 506 633). Das Rohprodukt wird mit warmer 10%iger Natronlauge von Chlor und Schwefelsaure und mit verdunnter Salpetersaure von Bleioxyd befreit. Das resultierende Superoxyd ist mindestens 97%ig

Eine betrachtliche Anzahl von Patenten beschaftigt sich mit der Herstellung von Bleisuperoxyd auf elektrolytischem Wege (91707, 109 823, 124 512, 133 379, 140 317, 162 107) Am zweckmaßigsten scheint das Verfahren von *Griesheim* zu sein (*D R. P* 124 512, 133 379). Man suspendiert Bleioxyd oder Mennige im Anodenraum, der durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt ist Letzterer enthalt Kochsalzlosung Die Anode besteht aus Platin oder Kohle, die Kathode aus einem beliebigen Metall. Das an der Kathode gebildete Alkali wird von Zeit zu Zeit dem Anodenraum zugefuhrt, wo es das dort frei werdende Chlor absorbiert. Es entsteht Natriumhypochlorit, das die Oxydation des Bleioxyds bewirkt. Letzteres scheidet sich unter diesen Arbeitsbedingungen nicht in kompakter Form auf der Anode, sondern in feinen Flocken aus. Die Umwandlung geht quantitativ in der berechneten Zeit vor sich. Durch deren Abkurzung kann man dem Superoxyd jeden beliebigen Starkegrad erteilen. Von den Zundholzfabriken wird 80%iges bevorzugt P FERCHLAND (*D R. P* 140 317) elektrolysiert starke Bleinitratlosung Die Anode wird aus Eisendrahtnetz gebildet, die Kathode aus mit Bleirohr uberzogenen Eisenstaben Die am positiven Pol gebildete Salpetersaure wird durch kontinuierliche Zufuhr von Bleioxyd neutralisiert. Das Superoxyd schlagt sich als 5—10 *mm* dicke Schicht auf der Anode nieder und wird durch Erwarmen auf 150—200° zum Abspringen gebracht

Je nach den Arbeitsbedingungen stellt das Handelsprodukt eine lockere oder kompaktere Masse dar, die sich bei den verschiedenen Oxydationsprozessen nicht durchweg gleichartig verhält. Es muß im einzelnen Falle gepruft werden, welchem Präparat der Vorzug zu geben ist Auch in Pastenform kommt das Superoxyd in den Handel. Kocht man es mit stark verdünnter Salpetersäure, so darf das Filtrat mit Silbernitrat keine Chlorreaktion geben. Es darf ferner keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen und keine Schwefelsaure enthalten

Zur Analyse behandelt man etwa 1 *g* mit einem bestimmten Uberschuß Wasserstoffsuperoxydlosung von bekanntem Titer und mit 15—20 cm^3 verdunnter Salpetersaure. Die nicht zersetzte Menge Wasserstoffsuperoxyd wird mit Permanganat titriert (Verfahren von SCHLOSSBERG) Nach einer zweiten, ebenfalls viel angewendeten Methode (LUX-FRESENIUS) werden 3—4 *g* Pulver mit 100 cm^3 $n/_2$-Oxalsäure, 150 cm^3 verdunnter Schwefelsaure (1 3) durch einstundiges Schutteln zersetzt Man verdunnt auf 1 *l* und titriert in 250 cm^3 Filtrat nach Zusatz von 50 cm^3 verdunnter Schwefelsaure die uberschussige Oxalsaure mit $n/_5$-Permanganatlosung zuruck Auch jodometrisch kann der Gehalt des Bleisuperoxyds bestimmt werden Doch ist diese Methode am ungenauesten Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen analytischen Verfahren findet sich bei A CHWALA und H COLLE, *Ztschr analyt Chem* **50**, 209 [1911], *Gazz Chim Ital* **41**, II, 551 [1911], cf. ferner J F SACHER, *Chem.-Ztg* **35**, 731 [1911]

Die ausgedehnteste Anwendung findet Bleisuperoxyd in der Zundholzindustrie. Mit Bleinitrat zusammen ist es das Sauerstoff abgebende Mittel in den schwedischen Zundholzern Ferner dient es zur Herstellung von Elektroden, indem es in Formen gepreßt wird (M STEFANI, *D. R. P* 231 583; H. BARDT, *D. R P.* 325 154) oder als festhaftender Uberzug auf Kohlenelektroden erzeugt wird (CONSORTIUM F ELEKTROCHEM. INDUSTRIE, NURNBERG, *D. R P* 195 117). Es wird zur Reinigung von Spiritus vorgeschlagen und auch zur Oxydation organischer Substanzen, Darstellung von Farbstoffen, wie Malachitgrün, benutzt Das für diese

Zwecke angewendete Produkt muß sehr fein verteilt sein und wird zweckmäßig aus löslichen Bleisalzen und Chlorkalk hergestellt. Jedoch geht man in manchen Fabriken schon dazu über, für derartige Oxydationen den billigeren Braunstein zu benutzen. In der Analyse wird es gebraucht (M. DENNSTADT und F. HASSLER, *Ztschr. analyt Chem.* **42**, 417 [1903]), weil es Stickstoffdioxyd und schweflige Säure (letztere am besten bei 200—300°), ferner Chlor, Brom, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure (bei 260—280°) vollständig absorbiert.

Bleiphosphate. Bleiorthophosphat, $Pb_3(PO_4)_2$, ein gelbes amorphes Pulver, entsteht, wenn man zu einer kochenden Losung von sek. Natriumphosphat uberschussige heiße Bleiacetatlosung hinzufugt, oder aus sek. Bleiphosphat durch Kochen mit viel Wasser. Beim Gluhen zerfallt es in metallisches Blei, Sauerstoff und Bleipyrophosphat In Verbindung mit Bleichlorid, $3\,Pb_3(PO_4)_2\ PbCl_2$, findet es sich in der Natur in langen, hellgelben, durchsichtigen, hexagonalen Krystallen (Pyromorphit, Braungrünbleierz, Grunbleierz, D 7,008)

Das sek Bleiphosphat, $PbHPO_4$, bildet sich, wenn man die obengenannten Reagenzien in der Kalte zusammenbringt, oder durch Zusatz von Phosphorsaure zu heißer Bleinitratlosung. Monokline Prismen, in Wasser schwer loslich. D^{15} 5,661.

Bleipyrophosphat, $Pb_2P_2O_7$, ist ein weißer, amorpher Niederschlag, erhalten aus Bleisalzlosung mit Natriumpyrophosphat, schwer loslich in Essigsaure und Ammoniak, leicht in verdunnter Salpetersaure

Schließlich gibt es noch eine Reihe von Bleimetaphosphaten, $Pb_2P_4O_{12}$, $Pb_3P_6O_{18}\ 3\,H_2O$, die aber alle gleich den genannten Phosphaten technisch bedeutungslos sind

Bleisilicate entstehen durch Vermischen von Wasserglas- mit Bleisalzlösung, werden aber im großen stets durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Kieselsaure hergestellt. Die Vereinigung geht schon bei 700—800° vor sich, langsamer, wenn man die Kieselsäure in schon geschmolzenes Bleioxyd einträgt, weil sie dann obenauf schwimmt. Ein weiteres Ausgangsmaterial ist Bleiglanz. Röstet man diesen in Gegenwart von Kieselsäure bei 700—750°, so wird das entstehende Bleioxyd von der Kieselsäure gebunden. Als chemisch einheitliche Verbindung ist nur $PbSiO_3$ festgestellt. Mit steigender Temperatur löst dieses Silicat noch beträchtliche Mengen Bleioxyd auf und bildet Gläser, die zum größten Teil nicht als Individuen, sondern als starre Lösungen von Bleioxyd, Kieselsäure und gewissen Bleisilicaten aufgefaßt werden müssen Während die bleiärmeren Substanzen rein weiß sind, sehen die bleireicheren proportional ihrem Metallgehalt gelb bis braun aus. Diese Färbung beruht auf einer thermolytischen Dissoziation der Silicate. Ein Teil des gelösten Bleioxyds kann sich beim Abkühlen unter Wärmeentwicklung aus der Schmelze ausscheiden. In fein verteilter Form werden die Bleisilicate leicht von verdünnten Säuren unter Abscheidung amorpher Kieselsäure zersetzt, Alkalien spalten sie zu Alkalisilicaten und -plumbaten auf. Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung, Eigenschaften, Bildungs- und Schmelz- bzw Erweichungstemperatur von Bleisilicaten an (WL. MOSTOWITSCH, *Metallurgie* **4**, 647 [1907]).

Nr.	Zusammensetzung	Eigenschaften	Bildungstemperatur	Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur
1.	$6\,PbO \cdot SiO_2$	dunkelbraun, hart, sprode, enthalt wenig Glas, gepulvert, dunkelgelb	709—794°	750—789°, wasserdunne Flussigkeit, die auf einmal erstarrt
2	$5\,PbO\ SiO_2$	wie 1, nur heller, wachsartig, enthalt mehr Glas, Pulver wie 1	727—798°	736—796° wasserdunn wie 1
3	$4\,PbO\ SiO_2$	hart, sprode, bernsteingelb, Pulver heller als Bleioxyd	709—726°	719—729°, wie 1
4	$3\,PbO\ SiO_2$	hart, wachsartig	700—725°	714—725°
5	$2{,}5\,PbO\ SiO_2$	hellgelb, sprode, viel Glas, Pulver grauweiß	708—732°	728—740°
6.	$2\,PbO\ SiO_2$	Glas, dunkelbernsteingelb, Pulver heller als 5	718—720°	erweicht bei 730°, dunn bei 765°
7	$4\,PbO\ 3\,SiO_2$	hellgelb, stark lichtbrechend und irisierend, Pulver weiß	709—720°	erweicht bei 740°, bleibt viscos
8	$PbO\ SiO_2$	farbloses Krystallglas, Pulver schneeweiß	709—72[illegible]°	erweicht bei 740—750°

Wichtiger als reine Bleisilicate sind die Doppelsilicate von Blei und Alkali, die Bleikrystallflintglaser (s. Glas), die Emaillen (s d) und Glasuren, die in ihrer Zusammensetzung die großte Mannigfaltigkeit zeigen Die Bleiglaser besitzen ein großes Lichtbrechungsvermogen, das mit dem Bleigehalte zunimmt. Sie nehmen

leicht farbende Metalloxyde auf und dienen deshalb zu Edelsteinimitationen, die durch geringe Harte und ihre Abnutzbarkeit erkennbar sind In einem neueren Patent wird eine elektrolytische Darstellung von Bleisilicat beschrieben, die aber keine technische Bedeutung erlangen dürfte (B. HUICK, *D R. P.* 229 249). Außer in der Glasfabrikation findet Bleisilicat in Mischung mit Bleisulfat als Malerfarbe Verwendung („Bleischnee").

Um die wissenschaftliche Untersuchung der Bleisilicate hat sich außer anderen Forschern S. HILPERT (*Chem.-Ztg* **35**, 1063 [1811], derselbe und P WEILLER, *B.* **42**, 2969 [1909]) verdient gemacht

Bleisulfate. *a)* Normales Bleisulfat, $PbSO_4$, kommt als Bleivitriol, Anglesit, Vitriolbleierz in oft großen Krystallen des rhombischen Systems vor, isomorph mit Schwerspat und Arragonit. Es findet sich ferner schön krystallisiert in den Bleikammern der Schwefelsaurefabriken. Künstlich durch Fallung erhalten, bildet es ein weißes, feinkrystallinisches Pulver. *D* 6,30–6,39 (nat.), 6,17 (künstl.). Der *Schmelzp.* scheint über 1100° zu liegen. Von Wasser wird Bleisulfat nur in geringer Menge aufgenommen 1 *l* gesättigte Lösung enthält bei 0° 27,5 *mg*, bei 15° 31,5 *mg*, bei etwa 20° 42,1 *mg*, bei etwa 25° 43,8 *mg*. Von Lösungen des Ammon- und Natriumacetats und vieler anderer Salze wird es viel leichter als von reinem Wasser aufgenommen (A. A. NOYES und W. H WHITCOMB, *Journ. Amer. chem. Soc.* **27**, 747 [1905]), reichlich ferner von *konz* Schwefelsäure, aus der es bei Wasserzusatz wieder ausfallt (vgl. H. DIETZ und F. KANHÄUSER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **98**, 128 [1916]). Bleisulfat wird von Sodalösung in Bleicarbonat verwandelt, von Wasserstoff oder Kohle wird es bei Gluhhitze zu Blei reduziert. Ebenso wirkt Zink in Kochsalzlosung. Silicate bilden beim Glühen Bleisilicat, Salzsäuregas liefert Bleichlorid; mit Calciumsulfid setzt sich die Verbindung bei 400° im Kohlensäurestrom zu Bleisulfid und Calciumsulfat um.

Zur Darstellung fallt man ein losliches Bleisalz (Nitrat oder Acetat) in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure. Das Filtrat enthalt dann Salpeter- bzw Essigsaure, die wieder zur Herstellung einer Bleilösung benutzt werden konnen Aus salpetersaurem Salz gefalltes Bleisulfat enthält stets etwas mitgerissenes Nitrat Die Substanz wird ferner bei der Fabrikation von Aluminiumacetat aus holzessigsaurem Blei und Aluminiumsulfat sowie bei der Gewinnung gewisser Triphenylmethanfarbstoffe als Abfallprodukt gewonnen Sie kommt in Pastenform von wechselndem Trockengehalt in den Handel und ist meist bräunlich gefärbt, weil sie die Verunreinigungen des rohen holzessigsauren Bleis aufgenommen hat. Vor der Verwendung muß sie bis zur neutralen Reaktion des Filtrats gewaschen und durch ein feines Seidensieb geschlagen werden, um mechanische Verunreinigungen wie Sand und Holzteilchen zuruckzuhalten Tonerdehydrat, dessen Menge 2% und mehr betragen kann, ist aber ohne größere Kosten nicht zu entfernen. Auch durch Umsetzung des wenig löslichen Bleichlorids mit Zinksulfat in wässeriger Suspension oder durch direktes Erhitzen kann man Bleisulfat darstellen (S C SMITH und CHEMICAL AND METALLURGICAL CORP., *E P* 239 559 [1924]), ferner – anscheinend sehr bequem – durch Oxydation von Blei oder Bleisulfid mit rauchender Schwefelsaure (P A. MACKAY, *A P* 1 485 794, *E P* 154 718, 155 945, 157 554 [1919]) Siehe auch *E. P* 187 195 von A. NATHANSON sowie unter Bleichlorid. Bleisulfat kann schließlich auch durch Oxydation von Bleiglanz gewonnen werden (WHITE LEAD COMP, *D R P.* 77122).

Ein Teil des Bleisulfats findet Anwendung als Verdünnungsmittel der Bleichromate, als Substrat für lithographische Farblacke und Teerfarbstoffe sowie in der Zeugdruckerei fur den sog Pappartikel (vgl. Druckerei). Für sich allein ist es als Farbe („Muhlhausener Weiß") wegen seiner geringen Deckkraft nicht brauchbar. Wenn man in Wasser suspendiertes Bleisulfat mit Bariumhydroxyd umsetzt und in die Reaktionsmasse Kohlensäure einleitet, so erhält man eine weiße

Deckfarbe (V. RECKENTHIEN, *D. R. P.* 171 460). Der größte Teil des als Nebenprodukt gewonnenen Bleisulfats wird aber auf Blei oder Bleisalze verarbeitet. *Riedel* stellt aus Bleisulfat und Magnesium ein brauchbares Blitzlichtpulver dar (*D R. P.* 362 349).

Die Untersuchung des Bleisulfats erstreckt sich gewohnlich nur auf die Bestimmung des Bleisulfats. Man wascht eine großere Teigprobe mit verdunnter Schwefelsaure und warmem Wasser, trocknet und wagt den Ruckstand Doch muß man sich vorher uberzeugen, daß Blanc fixe, Gips und Ton, die als Verfalschungsmittel dienen, nicht anwesend sind. Auf den Hüttenwerken probiert man die Ware auf trockenem Wege, indem man sie mit Pottasche, Mehl und Eisen verschmilzt, um einen Bleiregulus zu erhalten

b) Basische Bleisulfate Die Verbindung $PbSO_4 \cdot PbO$ findet sich natürlich als Lanarkit. Als weißes, krystallinisches Pulver wird sie durch Einwirkung von Ammoniak auf Bleisulfat oder durch Schütteln desselben mit Bleioxyd und Wasser erhalten. 1 *l* Wasser löst 13,4 *mg* Salz. Das $^3/_4$basische Salz $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$ oder $Pb_4(SO_4)O_3(OH)_2$ entsteht als weiße Substanz bei Behandlung von Ammonsulfat mit Bleihydroxyd oder von Bleisulfat mit Bleihydroxyd (M. PLEISSNER und G. AUERBACH, *Arbb. Gesundheitsamt* **26**, H. 3 [1907]). 1 *l* Wasser löst 26,2 *mg*. Ein Sulfat, welches vorwiegend aus $2\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ besteht, wird erhalten, wenn man Bleiglätte allmählich mit der berechneten Menge Schwefelsäure zusammenbringt (TOELLE und VOM HOFE, *D. R P.* 187 946).

Einfacher ist es, vom Bleiglanz auszugehen und diesen in geeigneter Weise zu basischem Bleisulfat („sublimiertes Bleiweiß", LEWIS- oder BARTLETT-Bleiweiß) zu oxydieren (J. B. HANNAY, *D. R P.* 155 106, derselbe und S B. WILSON, *D. R. P* 245 361; E. E. BANES, *D. R. P* 251 481; J. GITSHAM und H R EVERSHED, *E P.* 189 160 [1921]) Man verdampft ihn uber einer gluhenden Koksschicht und führt die Gase in eine heiße Verbrennungskammer uber, in der die Oxydation vor sich geht. Nach *D. R P* 251 481 fuhrt man das feingemahlene Erz mittels einer Förderschnecke in den Kern einer Geblaseflamme, in der es verfluchtigt wird. Dann wird den Dampfen durch passend angebrachte Dusen die zur Oxydation erforderliche Heißlutt zugeführt, und schließlich wird das basische Bleisulfat im oberen Teil des Ofens nach Zufuhr kalter Luft gesammelt. Die Verflüchtigung des Sulfids soll restlos erfolgen und das Endprodukt von gleichmaßig weißer Farbe sein Es hat vermutlich die Zusammensetzung $Pb_3S_2O_9$, ist also das Anhydrid des oben beschriebenen Sulfats $2\,PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$. Gewohnlich ist es durch Zinkoxyd verunreinigt und etwas grau gefarbt Direkte Darstellung von basischem Bleisulfat aus metallischem Blei durch Oxydation bei Gegenwart von Schwefeldioxyd s. EAGLF PICHER LEAD COMPANY, *A. P.* 1 524 314, 1 524 315; *F P* 583 201, 584 089. S auch Bleifarben

Bleisulfid, Bleiglanz, Schwefelblei, Galenit, *PbS*, ist das wichtigste Bleierz Uber Vorkommen s. Blei, Bd. **II**, 401.

Es bildet dunkelgraue reguläre Krystalle von starkem Metallglanz, die sehr leicht den Würfelflächen parallel spaltbar sind. Der Bruch ist muschelig, der Strich grauschwarz, die Harte 2,5. *D* 7,51—7,76 Spez. Warme zwischen 0—100^0 pro 1 *g* 0,0466. Die Elektrizitätskonstante 17,92. *Schmelzp* 1120^0. Bleiglanz ist flüchtig und sublimiert im Vakuum schon oberhalb 600^0 merklich Er ist ein sehr guter Leiter der Elektrizität Künstlich erhalt man Schwefelblei durch Erhitzen von Blei in Schwefeldampf, aus Schwefel und Bleioxyd, durch Reduktion von Bleisulfat mit Kohle, durch Fällung von Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff und Sulfiden u s. w. Durch Zusammenpressen von Bleipulver mit Schwefel bei 6500 *Atm.* entsteht es in metallisch graphitartiger Form. Das aus essigsaurer Lösung gefällte Bleisulfid ist braunschwarz und amorph, das aus stark salpetersaurer regulär krystallisiert Das amorphe leitet die Elektrizitat im Gegensatz zum krystallisierten Sulfid schlecht.

An der Luft erhitzt, oxydiert sich Bleisulfid zu Sulfat und Oxyd und reagiert weiterhin mit diesen Korpern zu metallischem Blei $PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$, $PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$ Desgleichen gibt es beim Gluhen im Wasserstoffstrom Metall Chlor liefert in der Warme Bleichlorid und Schwefelchlorid, SCl_2, Ozon Bleisulfat, *konz* Salpetersaure Bleisulfat und -nitrat unter Abscheidung von Schwefel, *konz.* Salzsaure Bleichlorid und Schwefelwasserstoff Eisen zersetzt den Bleiglanz in der Hitze vollstandig, Kupfer, Zinn oder Zink unvollkommen Wasserdampf liefert bei heller Rotglut Schwefelwasserstoff und Bleioxyd, weiterhin metallisches Blei Ein Gemisch von Bleisulfid und Bleinitrat entzundet sich bei 40—50^0

Schwefelblei ist durch die besondere Eigenschaft ausgezeichnet, zahlreiche Stoffe zu adsorbieren, namentlich farbende Verbindungen, ferner Alkaloide und Glucoside Von dieser Fahigkeit macht man

bei der Untersuchung von Pflanzenstoffen, Nahrungsmitteln, Harn u s w. vielfach Gebrauch (L. ROSENTHALER, *Arch Pharmaz* **245**, 259 [1907])

Bleisulfid wird direkt kaum angewendet Es dient fast ausschließlich zur huttenmannischen Gewinnung des Metalls, in kleinen Mengen zur Herstellung von basischem Bleisulfat und von Topferglasuren

Unter dem Namen „Black Hypo" kommen sauerstoffhaltige Bleisulfide in den Handel. Sie dienen als Fullmittel und Vulkanisationsbeschleuniger in der Kautschukindustrie Man erhalt die Korper durch Erhitzen von Bleicarbonat und Schwefel Sie enthalten neben Anteilen der Ausgangsmaterialien Bleisulfat, -thiosulfat und -sulfid (F JACOBSOHN, *Gummi-Ztg* **22**, 1200 [1909])

Bleisulfit, $PbSO_3$, entsteht als schwerloslicher weißer Niederschlag, wenn man Bleisalze mit Alkalisulfiten umsetzt oder Bleiacetat mit schwefliger Saure behandelt (K. SEUBERT und M ELTEN, *Ztschr anorgan. Chem.* **4**, 44 [1893]). Es wird leicht oxydiert und durch Sauren zersetzt Beim Erhitzen geht es in ein Gemisch von Bleisulfat und -sulfid uber Durch Auswaschen des Korpers mit Wasser und Behandeln mit Dampf will FELL (*D R. P.* 50134) ein basisches Produkt von großer Beständigkeit erhalten haben, das er als gut deckende Malerfarbe empfiehlt

Bleithiosulfat, PbS_2O_3, ist ein weißes amorphes oder krystallinisches Pulver, geruch- und geschmacklos, praktisch unloslich in Wasser Von Alkalithiosulfatlosungen wird es unter Bildung komplexer Doppelsalze aufgenommen. Beim Erhitzen schwarzt es sich, indem es in Bleisulfid, Bleisulfat, Schwefel und schweflige Saure ubergeht. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme

Zur Darstellung mischt man Losungen von 12 *kg* Bleizucker und 4 *kg* unterschwefligsaurem Natrium. Man gewinnt $9^1/_2-9^3/_4$ *kg* Salz. Es dient, sauerstoffreichen Korpern zugemischt, zur Herstellung phosphorfreier, uberall entzundlicher Streichholzer (E A. LETTS, *B* **3**, 922 [1870], J FOGH, *Compt rend. Acad. Sciences* **110**, 522, 571 [1890]; *Ann Chim* [6] **21**, 45 [1890])

Bleitetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, ist eine mit Wasserdampf flüchtige Flüssigkeit, brennbar mit orangefarbener, blaßgrün gesäumter Flamme. $Kp_{290/5}$ 152°; Kp_{13-14} 83°, D_4^{18} 1,6591. Zur Darstellung läßt man auf eine Bleinatriumlegierung, z. B Na_4Pb bei 15° Athylbromid einwirken, wobei als Katalysator eine tertiäre organische Base (Pyridin, Dimethylanilin, Triäthylamin) verwendet wird Zu dem Reaktionsgemisch gibt man bei 35° allmählich Wasser hinzu und destilliert schließlich das Bleitetraäthyl mit Dampf über (*Du Pont, A P.* 1 550 940, 1 559 405, 1 661 810; GENERAL MOTORS CO, *A. P.* 1 622 228, *E P.* 216 083 [1923], *F. P* 570 135) Darstellung aus Bleinatriumlegierung mit Äthylchlorid s STANDARD DEVELOPMENT CO., *A P* 1 612 131; *Du Pont, A P* 1 645 375, 1 645 389, 1 645 390, 1 652 812; GENERAL MOTORS CO, *A. P* 1 622 233, 1 658 544, 1 661 809; W S CALCOFF, A. E. PARMELEE und F. R LORRIMAN, *E. P.* 280 169 [1927], Darstellung mit Diathylsulfat s. STANDARD OIL CO, *A P.* 1 611 695. Ein anderes Verfahren beruht auf der Umsetzung von Bleichlorid mit Athylmagnesiumhalogeniden (PFEIFFER und TRUSKIER, *B* **37**, 1127 [1904]; G. GRUTTNER und E KRAUSE, *B.* **49**, 1415 [1916], L. W JONES und L. WERNER, *Journ. chem. Soc.* **40**, 1257 [1918]) Elektrochemisches Verfahren. *A. P* 1 539 297.

Bleitetraäthyl dient in Amerika, gemischt mit Athylenbromid, als „Antiknockmittel" „Ethylfluide" in Verbrennungsmotoren (GEN. MOT. CO, *Canad P.* 256 344 [1924]). Ein Zusatz von 1 . 1000 zum Betriebsstoff genugt Als weitere Zusatze werden Tetrachlorkohlenstoff (*A P* 1 592 954), p-Toluidin (*A P* 1 592 953) u a. m empfohlen (s. auch Motortreibmittel). Die Verbindung ist außerordentlich giftig Die Einatmung selbst geringer Mengen erzeugt eine heimtuckische Bleivergiftung, die namentlich Lungen, Gehirn und Nerven angreift und mehrfach Todesfälle herbeigefuhrt hat Im Staat New York ist der Verkauf von Bleitetraathyl an das Publikum verboten worden Ein Report of Surgeon Generals Committee sagt aber. Es gelang nicht der Nachweis, daß Motorbetriebsstoffe mit Bleitetraathyl die Gefahr von Bleivergiftungen bedingen (*Ind. engin Chem.* **18**, 193 [1926])

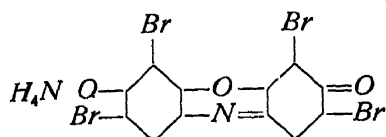
G. Cohn

Bleizucker ist neutrales Bleiacetat, s. Essigsaure

Blennargon (CHEM FABRIK SCHLEICH G M B H., Berlin),

$Ag_2S_2O_3 \cdot 3\,K_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$,

hergestellt durch Eintragen von Silberchlorid in eine Losung von Kaliumthiosulfat. Enthalt 23% *Ag*, davon über 90% komplex gebunden. Im Handel in Tabletten von 0,1 *g* gegen Gonorrhoe, Eiter und Schleimfluß *Dohrn*

Bleu fluorescent (*Ciba*), ist der von P. WESELSKY und R. BENEDIKT 1890 gefundene Oxazinfarbstoff, das Ammoniaksalz des Tetrabromresorufins. Nach *D. R. P.* 14622 wird Nitrosoresorcin mit Resorcin kondensiert und das erhaltene Resorufin gebromt. Braunrote Paste mit grünen Kryställchen, in kochendem Wasser mit rotvioletter Farbe und grüner Fluorescenz löslich, färbt Seide kornblumenblau mit bräunlicher Fluorescenz. *Ristenpart.*

Blitzlichtpulver s. Photographie.

Blitzschwarz (*Geigy*), wird aus Blauholz hergestellt und dient im Kattundruck auf Naphtholgrund. *Ristenpart.*

Blut s. Eiweißstoffe, über die Verwendung für Kunstmassen s. E. J. FISCHER, *Kunststoffe* **17**, 173, 225 [1927], für Düngemittel s. d.

Blutan (CHEM. FABRIK HELFENBERG bei Dresden), alkoholfreie, mit Kohlensäure imprägnierte Eisenmanganpeptonatlösung, mit Acidalbumin bereitet; Gehalt an *Fe* 0,6%, an *Mn* 0,1%. Auch Zusätze von Chinin, Jod, Brom und Arsen sind in Handelspräparaten. *Zernik.*

Blütenöle, künstliche s. Riechstoffe.

Blutkohle s. Kohlenstoff.

Blutlaugensalz s. Cyanverbindungen.

Bodenkörper. Eine feste Substanz, die mit ihrer Lösung in Berührung steht, wird in der Sprache der physikalischen Chemie als „Bodenkörper" bezeichnet. Im Gleichgewichtszustande ist die Lösung an dem betreffenden Bodenkörper gesättigt. Fehlt der Bodenkörper, dann sind die Bedingungen für das Gleichgewicht nicht vollständig. Eine Lösung kann auch mit mehreren Bodenkörpern im Gleichgewicht sein, z. B. eine wässerige Lösung, die Natriumchlorid und Kaliumchlorid enthält, mit diesen beiden Salzen als Bodenkörpern. Bilden zwei als Bodenkörper vorhandene Salze miteinander ein Doppelsalz, z. B. Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, so können die beiden Salze und das Doppelsalz (also 3 Bodenkörper) mit ihrer Lösung nur bei einer bestimmten Temperatur (in diesem Falle 22°) dauernd bestehen. Über die Anzahl der bei einer gegebenen Zahl von Bestandteilen möglichen Bodenkörper gibt die Phasenregel Auskunft. Weil verschiedenen Formen einer Substanz verschiedene Löslichkeit zukommt, so muß man, wenn man die Sättigungskonzentration einer Lösung angibt, stets genau beifügen, auf welchen Bodenkörper sie sich bezieht. *K. Arndt.*

Bohnermassen (Parkett- und Linoleumwichse, Wachspolitur) sind Mischungen von Wachskörpern in flüchtigen Verdünnungsmitteln, meist Terpentinöl oder Benzin, bzw. wässerige Wachsemulsionen in Pastenkonsistenz oder in dickflüssiger Form.

Zur Behandlung von ungestrichenen Parkettfußboden verwendete man früher in handliche Formen (Wachsbrote oder Wachswürfel) gebrachte, meist aus einer Mischung von Bienenwachs, Japanwachs, Handels-Ceresin und Paraffin bestehende Wachsstücke (Glanzwachs, Bürstenwachs). Mit diesen wurde der Parkettboden leicht eingerieben und hierauf mit Bürsten oder weichen Tüchern bis zur genügenden Glanzentfaltung poliert. Vielfach wurde auch das Wachs durch Erwärmen flüssig gemacht und dann mit einer Bürste oder Pinsel auf den Boden in feinen Tropfen aufgespritzt (Spritzwachs), um nachher in der oben geschilderten Weise durch Verreiben möglichst gleichmäßig verteilt und zur vollen Glanzentfaltung gebracht zu werden.

Die immer mehr aufkommenden fugenlosen Fußbodenbeläge (Linoleum und Steinholz) verlangten aber eine Erleichterung in der Anwendung dieser Glanzwachse sowie eine bessere Verteilung des Auftrages auf dem Boden. Während nämlich bei

Parkettböden durch diese Behandlung mit festen Wachsstücken gleichzeitig die Fugen zwischen den einzelnen Hölzern mit einer wasserundurchlässigen Schicht ausgefüllt und etwaige Unebenheiten in dem Wachsauftrag ausgeglichen werden, so daß diese nicht so sehr in die Erscheinung treten, hat bei den fugenlosen Fußbodenbelägen dieser Vorteil keinerlei Bedeutung mehr, während der Nachteil des ungleichmäßigen Wachsauftrages auf den glatten, eine gleichmäßige Verteilung des Wachses überaus erschwerenden fugenlosen Böden umso stärker bemerkbar wird. Es lag daher der Gedanke nahe, die Wachsmasse durch ein flüchtiges Verdünnungsmittel in eine leicht verreibbare Paste zu verwandeln, welche auf dem damit behandelten Fußboden nur einen ganz leichten Wachshauch zurückläßt, der nach Abdunsten des Verdünnungsmittels auch wesentlich schneller durch Überreiben mit weichen Tüchern oder Bürsten Glanz erhält. Der Umstand, daß diese neuen Wachspasten nicht nur eine Erleichterung in der Behandlung des Bodens bedeuten, sondern auch eine nicht unerhebliche Materialersparnis in sich schließen und reinigend auf verschmutzte Böden wirken, machte diese neuen Wachspasten bald sehr beliebt. Die unverdünnten Wachspräparate werden daher mit Rücksicht auf den hierdurch zu erzielenden dickeren und daher erhöhte Glätte hervorrufenden Auftrag nur noch für große Tanzsäle benutzt, wo die Tanzenden selbst die gleichmäßige Verteilung der Wachsmasse auf dem Boden besorgen. Sowohl die wasserfreien wie auch die wasserhaltigen („verseiften") Bohnermassen erfüllen ihren Zweck, dem Boden Glanz zu verleihen und den Staub zu binden, in gleich guter Weise Der letzteren Sorte wäre höchstens nur wegen ihrer Geruchlosigkeit und Billigkeit der Vorzug zu geben, dem aber der Nachteil der schwierigeren Verteilbarkeit auf dem Boden gegenübersteht

Da zur Vermeidung des Ausgleitens auf gebohnerten Boden die Bohnermassen bei höchster Glanzwirkung nur eine geringe Glättewirkung haben dürfen, so muß man bei diesen nach Möglichkeit solche Wachskörper vermeiden, welche die letztere befördern Aus diesem Grunde sieht man bei der Herstellung wasserfreier Bohnermassen von der Mitverwendung von Carnaubawachs und Bienenwachs nach Möglichkeit ab und verwendet in der Hauptsache hierfür raffinierten Ozokerit bzw. Handels-Ceresin und Paraffin Zur Verbesserung der Glanzwirkung wird höchstens noch etwas Japanwachs genommen, jedoch nur in solchen Mengen, daß die diesem Wachs eigentümliche klebrige Beschaffenheit nicht zur Geltung kommt. Auch Candelilawachs, Carnaubawachsrückstände, helles Fibrewachs und vor allem raffiniertes Montanwachs können in geringen Mengen als glanzverbessernd mitverwendet werden, während rohes Montanwachs und Schellackwachs mit Rücksicht auf ihre dunklere Färbung für Bohnermassen nicht in Betracht kommen. Für rein weiße Bohnermassen benutzt man natürlich nur doppelt raffiniertes Paraffin in Tafeln sowie weißes Ceresin. An Stelle von Carnaubawachs (fettgrau) treten dann auch wohl die helleren Qualitäten (prima gelb und „flor") oder aber das auf Weiß affinierte Carnaubawachs Ein geringer Zusatz von Stearin, welcher die Transparenz des Paraffins aufhebt, dient zur Erhöhung der rein weißen Farbe der Bohnermassen Alle diese glanzverbessernden Zusätze kommen in Deutschland mit Rücksicht auf die stark gedrückten Verkaufspreise für Bohnermassen aber nur in ganz geringem Umfange in Frage

Wenn auch der durch einen Bohnermasseauftrag auf dem Fußboden zu erzielende Wachshauch diesen gleichzeitig vor mechanischer Abnutzung möglichst schützen soll, so darf doch die Härte dieser dünnen Wachsschicht nicht zu groß sein, da durch Verwendung einer an sich harten Wachsmasse die Elastizität der dünnen Wachsschicht leidet, so daß diese sich bei häufigem Begehen des gebohnerten Fußbodens zu festen Wachskrusten zusammentritt, welche dann weiterhin infolge des Staubes und hineingetretenen Schmutzes auf dem Boden als dunkle Flecke sich abhebende Krusten hinterlassen. So hat denn die Erfahrung gelehrt, daß der

Schmelzp. der in den wasserfreien Bohnermassen enthaltenen Wachsmasse 55° nicht übersteigen soll, wenn man als normales Verhältnis von Wachskörper zum Verdünnungsmittel eine Mischung von 30:70 annimmt, wodurch eine leicht zu verreibende und auf dem Boden nur einen dünnen Wachshauch zurücklassende Paste erzielt wird. Würde man einen niedriger schmelzenden Wachskörper verwenden, so müßte man zur Erzielung einer richtigen Pastenkonsistenz den Zusatz an Verdünnungsmitteln verringern; dann würde aber auf dem Boden eine dickere Wachsschicht zurückbleiben, die infolge ihrer weicheren Beschaffenheit einen schwächeren bzw. erst nach intensiverem Bohnern zu erzielenden Glanz bewirkt. Auch würde diese weichere Wachsschicht den Boden nicht so sehr gegen mechanische Abnutzung schützen wie eine Wachsschicht, deren *Schmelzp.* die durch die Erfahrung bestimmte Höhe erreicht

Um sich von vornherein über diesen Punkt klar zu sein, hat es der Fabrikant beim Zusammenstellen einer Bohnermassekomposition leicht, den *Schmelzp.* der ins Auge gefaßten Wachskomposition an Hand nachstehender Formel zu berechnen

$$\frac{G \cdot S + G_1 \cdot S_1 + G_2 \cdot S_2}{G + G_1 + G_2}.$$

Bei dieser Formel stellen G, G_1, G_2 u. s. w die einzelnen Gewichtsmengen der zu der Komposition verwendeten Wachskörper, S, S_1, S_2 u s. w die *Schmelzp* dieser Körper dar. Angenommen nun, daß der Fabrikant sich eine Bohnermasse lediglich aus einem Handels-Ceresin von 58° *Schmelzp* und einem Paraffin von 52° herstellen will, um eine an sich hinreichend glanzgebende, sonst aber eine dem Boden nicht zu große Glätte verleihende Bohnermasse zu erzeugen, so würde er bei Verwendung gleicher Teile dieser Produkte zu folgender Formel gelangen:

$$\frac{50 \cdot 58 + 50 \cdot 52}{50 + 50} = 55^0$$

We-den dann von dieser Mischung 30 Tl. mit 70 Tl Terpentinol bzw. Terpentinölersatz verdunnt, so resultiert eine billige und brauchbare Bohnermasse. Soll die Glanzwirkung der Bohnermasse erhoht werden, was auf Grund des Vorstehenden durch Zusatz von Carnaubawachs und Japanwachs geschehen kann, und der Fabrikant z. B folgende Komposition wahlen wollen: 1 Tl. Carnaubawachs (*Schmelzp.* 82°), 6 Tl Ozokerit, naturgelb 66°, 3 Tl Japanwachs (*Schmelzp.* 44°), 20 Tl Paraffin 52° und 70 Tl Terpentinolersatz, so wurde der *Schmelzp.* der Wachsmischung auf Grund obiger Formel wie folgt berechnet werden konnen

$$\frac{1 \cdot 82 + 6 \quad 66 + 3 \cdot 44 + 20 \quad 52}{1 + 6 + 3 + 20} = 55^0$$

In Wirklichkeit wird der *Schmelzp* dieser Wachsmischung allerdings eine Kleinigkeit hoher sein, da schon ein geringer Zusatz von Carnaubawachs den *Schmelzp* einer Wachsmischung ganz bedeutend erhoht und die sonst ganz gleichmaßig verlaufende Kurve der *Schmelzp* von Mischungen von Paraffinen und Ceresinen bei Zusatz vou Carnaubawachs ahnlich wie bei chinesischem Wachs gerade im Anfang stark ansteigt, wahrend bei einem hoheren Carnaubawachszusatz ein ziemlich gleichmaßiger Verlauf der *Schmelzp*-Skala festzustellen ist Soll an Stelle von Carnaubawachs Candelilawachs verwendet werden, so wurde man mit folgender Komposition bei der Gesamtwachsmischung den erforderlichen *Schmelzp* von 55° erreichen 2 Tl Candelilawachs, 3 Tl Japanwachs, 6 Tl reines Ceresin 66°, 19 Tl Paraffin 52° und 70 Tl Terpentinolersatz Die gleiche Konsistenz erreicht man mit einer Mischung von 3 Tl gebleichtem Montanwachs, 2 Tl raffiniertem Carnaubawachs, 25 Tl. Paraffin und 70 Tl Terpentinolersatz

Der wichtigste Wachskorper der Bohnermasse ist das Paraffin, von welchem man sowohl die halb raffinierte wie doppelt raffinierte Qualitat verwenden kann Da die letztere einen besseren Oberflachenspiegel ergibt, so wird diese fur Bohnermassen auch meist vorgezogen. Das fur Bohnermassen geeignetste Paraffin ist dasjenige schottischer Provenienz, welches schon an und für sich mehr als alle anderen Paraffinsorten durch Bursten oder Reiben Hochglanz annimmt. Nachst diesem kame amerikanisches Paraffin in Betracht, welches in seiner doppelt raffinierten Form (Paraffin in Tafeln) weißer als schottisches Paraffin ist, sowie polnisches Paraffin, das einen mehr wachsartigen Charakter besitzt. Deutsches Paraffin eignet sich wegen seines sproden Charakters und starken Kontraktionsvermogens weniger für die weicheren Bohnerwachspasten Asiatisches Paraffin wird mit Rucksicht auf den hohen *Schmelzp* (58—60°) für Bohnermassen nur wenig benutzt und konnte höchstens dazu dienen, den *Schmelzp.* eines weichen Paraffins zu erhohen. Weil hierdurch jedoch ein pekuniärer Vorteil nicht zu erzielen ist und das Mischungsprodukt immer ein Paraffin mit allen seinen unangenehmen Eigenschaften bleibt,

sieht man am besten von der Verwendung dieser hochschmelzenden Hartparaffine ab und bedient sich als Härtemittel für das bei 50—52° schmelzende Paraffin des Ozokerit-Ceresins oder reinen raffinierten Ozokerits.

Da sich nämlich die Paraffine mit Rücksicht auf ihre krystallinische Beschaffenheit und ihr hohes Krystallisationsvermögen, namentlich wenn sie bei 55° oder noch höher schmelzen, nicht mit Terpentinöl oder Terpentinölersatzmitteln zu einer durchweg homogenen Paste verarbeiten lassen, so ist es unbedingt erforderlich, einen Wachskörper mitzuverwenden, welcher neben einem hohen Ölaufnahmevermögen an sich amorph ist und das Krystallisationsbestreben des Paraffins zerstört Als solchen Körper hat sich neben Bienenwachs besonders das diesem auch sonst sehr nahe stehende reine Ceresin, d. h. also raffinierter Ozokerit, erwiesen, von welchem wenige Prozent genügen, um nicht nur die Härte des Paraffins zu erhöhen, sondern auch dieses so ölaufnahmefähig zu machen, daß es, im richtigen Verhältnis mit Terpentin vermischt, eine gut schmierfähige, glatte Salbe ergibt. An Stelle von reinem Ozokerit kann man gerade für Bohnermasse auch besonders vorteilhaft das von Spezialfirmen angebotene ozokerithaltige Handels-Ceresin verwenden, welches je nach der Preislage eine Mischung von mehr oder weniger reinem Ceresin mit hochschmelzendem Hartparaffin darstellt. Da besonders bei den besseren Ceresinqualitäten ein Teil des zur Verbilligung zuzusetzenden Paraffins mit dem rohen Ozokerit vor der Raffination verschmolzen und dann mit diesem zusammen raffiniert wird, so resultiert hierdurch ein viel einheitlicherer Körper, als bei einer einfachen Mischung von bereits raffiniertem Ozokerit (reinem Ceresin) mit Paraffin Ein fertig bezogenes Handels-Ceresin wird, eine bessere Qualität vorausgesetzt, daher in Mischung mit Paraffin einen nicht unwesentlich besseren Oberflächenspiegel ergeben, als wenn sich der Bohnermassefabrikant die Handels-Ceresinmischung selbst mit Hilfe von reinem Ceresin und Paraffin herstellt Im allgemeinen soll für ein für Bohnermasse zu verwendendes Handels-Ceresin ein nicht zu hoch schmelzender Roh-Ozokerit bzw reines Ceresin genommen werden, da gerade eine Ceresinmischung, bei welcher die *Schmelzp.* des Ceresins und Paraffins ziemlich nahe zusammengerückt sind, ein besonders gutes Ölaufnahmevermögen besitzt und die hiermit angefertigte Bohnermasse eine glatte Oberfläche zeigt, während bei einer Ceresinmischung, welche diesen Anforderungen nicht entspricht, also ein sehr weiches Paraffin und sehr hoch schmelzendes Ceresin enthält, das von dieser zu bindende Verdünnungsmittel leicht ausschwitzt und außerdem der Oberfläche der erstarrten Bohnermassedosen ein fleckiges oder rauhes Aussehen verleiht. Am besten sind die aus polnischem Ozokerit hergestellten Ceresine, da die neuerdings immer mehr in den Handel kommenden amerikanischen Petrolat Ceresine der Bohnermasse ein glasiges (vaselinartiges) Aussehen geben, wodurch sich diese Ceresine mehr für Lederfette eignen

Wenn auch ein Harzzusatz die Ölaufnahmefähigkeit der Wachsmasse ebenfalls erhöht und weiterhin, in allerdings sehr geringem Maße, zur Verbesserung der Homogenität der Paste wie auch zur Verbesserung des Oberflächenspiegels beiträgt, so ist doch von einem derartigen Zusatz, besonders in größeren Mengen, abzuraten, da ein mit einer harzhaltigen Bohnermasse behandelter Boden stets klebrig bleibt. Ganz davon abgesehen, drückt ein Harzzusatz auch den *Schmelzp* der Gesamtwachsmasse nicht unerheblich herunter, so daß bei Beibehaltung des Terpentinölzusatzes wieder mehr hoher schmelzende und die Wachsmischung erhärtende Zusätze (Carnaubawachs oder Ceresin) verwendet werden müßten, wodurch die durch den Harzzusatz ev erstrebte Verbilligung der Bohnermasse illusorisch würde Wenn auch die ganz billigen Handels-Ceresine, welche oft einen nicht unerheblichen Harzgehalt besitzen, mit Rücksicht auf ihren niedrigen *Schmelzp* für die Bohnermassefabrikation nicht in Betracht kommen, so empfiehlt es sich doch, sich die Harzfreiheit eines für Bohnermasse zu verwendenden Ceresins vom Fabri-

kanten besonders garantieren zu lassen. Wird aber schon zu einer Bohnermasse Bienenwachs oder Japanwachs verwendet, so muß ein Zusatz von Harz unter allen Umständen vermieden werden, da hierdurch die Klebrigkeit der vorgenannten Wachsmaterialien nur erhöht und besonders stark in die Erscheinung treten würde.

Während man früher auch in Deutschland als Verdünnungsmittel der Wachsmischung in erster Linie amerikanisches, französisches oder spanisches Terpentinöl benutzte, wurde nach dem Kriege aus Ersparnisrücksichten das Terpentinöl durch ein geeignetes Surrogat, insbesondere durch Schwerbenzin, ersetzt. Wenn dieses in seinen Siedegrenzen dem reinen Terpentinöl möglichst nahe kommt, einerseits also frei ist von leicht siedenden Anteilen und anderseits restlos und in annähernd der gleichen Zeit wie Terpentinöl verdunstet (Lackbenzin, Sangajol, Terapin, Terlitol, Dapentin, Dekalin, Tetralin u. a. m.), so ist es das geeignetste Ersatzmittel für Terpentinöl bei der Bohnermassefabrikation. Der immer stärkere und unangenehmere Geruch des Schwerbenzins fällt hier weniger ins Gewicht, da auch ein mit reiner Terpentinöl-Bohnermasse frisch gewichster Boden anfangs nie gut riecht, der Geruch sich aber bald verflüchtigt. Um diesen Geruch nach Möglichkeit zu verdecken, wird der Masse häufig noch ein Parfümierungsmittel, wie Terpineol, Benzaldehyd, Amylacetat, Citronellöl, Wachsaroma, Kienöl oder Fichtennadelöl, zugesetzt. Letzteres deckt ganz besonders gut den Geruch des sich verflüchtigenden Benzins und hinterläßt einen angenehmen, leicht an Tannenduft erinnernden Geruch im Zimmer. Das sonst so beliebte Mirbanöl sollte mit Rücksicht auf seine giftigen Eigenschaften als Parfümierungsmittel im vorliegenden Falle nicht genommen werden. Bei Verwendung von Terpentinölsurrogaten ist darauf zu achten, daß die Verdünnung stets erst mit Terpentinöl einzuleiten und dann erst mit den Ersatzmitteln zu Ende zu führen ist (vgl. *Seifensieder-Ztg.*, Nr 46 und 47 [1910]: Läßt sich in wasserfreien Bohnermassen Terpentinöl durch billigere Surrogate ersetzen?). Um das Eintrocknen der Bohnermasse in den Dosen möglichst zu verhindern, kann man dieser 3–5 % einer 15 %igen dicken Auflösung von fettsaurer Tonerde in Terpentinöl zusetzen, wodurch gleichzeitig die Homogenität und Schmierfähigkeit der Masse verbessert, die Härte des Wachsauftrages (Trittfestigkeit) allerdings verringert wird.

Die farbigen Bohnermassen werden meist in einer orangegelben Tönung hergestellt, welche durch Zugabe von 0,01–0,02 % eines fettlöslichen gelben oder orangefarbenen Teerfarbstoffes erzielt wird.

Die Herstellung wasserfreier Bohnermassen erfordert keine besondere Beobachtung bestimmter Schmelz- und Ausfülltemperaturen. Immerhin ist eine Überhitzung der Wachsmaterialien zu vermeiden, da hierdurch die fertige Bohnermasse leicht ein rauhes Aussehen und griesige Struktur erhält. Da auch im Hinblick auf die leichte Entzündbarkeit der flüchtigen Verdünnungsmittel eine zu starke Erwärmung gefährlich werden kann, so empfiehlt es sich, die Schmelzung der Wachsmaterialien und ihre Verdünnung mit Terpentinöl bzw. Ersatz in einem Kessel der umstehend abgebildeten Art vorzunehmen (Abb. 203 und 204).

Ist das Wachs in der Gesamtheit in einem dieser Kessel völlig bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur zum Schmelzen gebracht, so wird der Farbstoff zugegeben, das Feuer unter dem Kessel entfernt bzw. das Gas oder der Dampf abgestellt und dann in dünnem Strahle das Terpentinöl bzw. das Terpentinölersatzmittel in die geschmolzene Wachsmasse unter Umrühren eingegossen, worauf gleich ausgefüllt werden kann, doch empfiehlt es sich bei kleineren Packungen die Bohnermasse in möglichst erkaltetem Zustand abzufüllen, da hierdurch die Oberfläche der Masse weniger einsinkt und der Spiegel auf der Dose besser wird. Größere Dosen, wie Hobboks, werden zu $^3/_4$ vorgefüllt und nach Erkalten mit der Deckschicht übergossen. Eine bereits erstarrte Bohnermasse kann beliebig oft aufgeschmolzen werden, ohne daß ihr Aussehen hierdurch Schaden erleidet.

Bei den wasserhaltigen Bohnermassen tritt an Stelle von Terpentinöl bzw. -ersatz Wasser, in dem der Wachskörper mit Hilfe von Alkalien emulgiert wird, deren Zusatz nach dem Gehalt der zur Verwendung kommenden Wachsarten an Fett- und Wachssäuren zu bemessen ist. Da die vegetabilischen und animalischen Wachse einen verschieden großen Prozentsatz unverseifbarer Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe enthalten, so ist die Verseifung mehr oder weniger unvollkommen, so daß sich die unverseiften Anteile in feiner Emulsion in der

so weit getrieben zu werden, daß unter teilweiser Verseifung des Wachsgemisches in der Hauptsache eine innige Emulsion entsteht, aus der sich die emulgierten, nichtverseifbaren Bestandteile auch nicht durch weiteren Zusatz von Wasser oder anderen Verdunnungsmitteln trennen und absetzen. Eine eigentliche Zerlegung der Wachse, wie sie bei Verwendung von kaustischen Alkalien eintreten wurde, muß vermieden werden, um die glanzgebenden Eigenschaften der Wachse hierdurch nicht aufzuheben Aus diesem Grunde geschieht die Verseifung bzw. Emulgierung durchweg nicht mit kaustischen, sondern mit kohlensauren Alkalien, da hierdurch die nichtverseiften Bestandteile des Wachsgemisches in derartig fein verteiltem Zustande in der ganzen Masse suspendiert bleiben, daß sie sich aus der einmal gebildeten Emulsion nicht wieder ausscheiden. Die durch den Emulgierungsprozeß nicht zersetzten Wachsester können dann ihre volle Glanzwirkung entfalten Als Alkali benutzt man durchweg Pottasche, da diese eine besonders glatte und schmierfähige Salbe ergibt. Ein Zusatz von Natronseife erhoht die Geschmeidigkeit der Masse.

Abb. 203. Wasserbadkessel

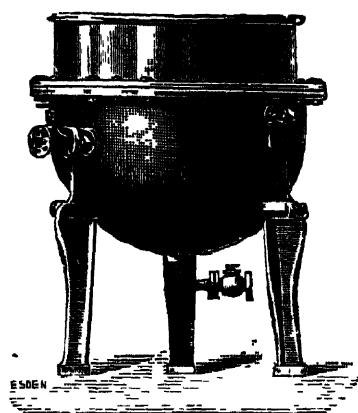



Abb 204 Doppelwandiges Dampffaß

Von den zur Bohnermassefabrikation zur Verfügung stehenden Wachskörpern benutzt man für verseifte Pasten natürlich in erster Linie diejenigen Wachssorten, welche mit einer verdunnten Pottaschelösung eine glatte Emulsion ergeben und auch noch genügend unverseifbare feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin) aufzunehmen vermogen, ohne daß diese sich ausscheiden. In erster Linie kommen hier Bienenwachs, Japanwachs, Carnaubawachsrückstände und raffiniertes Montanwachs in Betracht, weniger geeignet sind Carnaubawachs und Candellilawachs. Ist der Gehalt an Bienenwachs und Japanwachs nicht zu hoch, so wird zu verseiften Bohnermassen mit besonderer Vorliebe auch Harz genommen, da dieses die Wachsemulsion und die Feuchtigkeitsbeständigkeit des Auftrages auf dem Boden verbessert. So haben z B. alle im Handel als „naß wischbar" angebotenen Bohnermassen einen ziemlich hohen Harzgehalt, welcher als Emulgierungsmittel für die zugesetzten neutralen Kohlenwasserstoffe dient

Da bei ausschließlicher Verwendung von leicht emulgierbaren Wachsen die nach dem Bohnern hiermit auf dem Boden zurückbleibende Wachsschicht je nach den besonderen Eigenschaften der verwendeten Wachsmaterialien entweder zu sprode oder zu klebrig sein und in keinem Falle eine genugende Wasserbeständigkeit beim Aufwischen des Bodens aufweisen wurde, so wird den Wachsemulsionen eine möglichst große Menge Paraffin einverleibt, damit hierdurch die oben erwähnten Nachteile einer reinen Wachsseife aufgehoben werden und auch die ein Ausgleiten befordernde Glättewirkung herabgesetzt wird Versuche, die Paraffinaufnahmefahigkeit der Emulsionen durch Zugabe von Kolloiden (Leim- und Starkelosungen) zu verbessern, haben bisher zu vollig befriedigenden Resultaten noch nicht geführt, und wahrscheinlich dürfte hiermit auch ein besonderer Erfolg nicht zu erzielen sein, da die verseiften Bohnermassen sich beim Konsumenten nicht so allgemeiner Beliebtheit erfreuen wie die wasserfreien Parkettwichsen Gerade im Hinblick hierauf wird auch vielfach verseiften Bohnermassen etwas Terpentinol

bzw. -ersatz zugesetzt, wodurch gleichzeitig ein schnelleres Eintrocknen des Bohnermasseauftrages auf dem Boden beabsichtigt wird

Als Beispiel für eine verseifte Bohnermasse sei nachstehende Komposition angeführt 75 Tl. Wasser, 0,5 Tl. Seife, 2,5 Tl Pottasche, 2 Tl Carnaubawachs, 8 Tl Japanwachs, 2 Tl raffiniertes Montanwachs, 2 Tl Harz, 3 Tl Paraffin, 5 Tl Terpentinöl oder Kienöl

Bei dieser Komposition können Carnaubawachs, raffiniertes Montanwachs und Paraffin mit bestem Erfolg durch Carnaubawachsrückstände ersetzt werden, welche eine noch glattere Emulsion ergeben. Die Herstellung der Bohnermasse nach dieser Vorschrift erfolgt in der Weise, daß entweder zuerst das Wasser in den Kessel gegeben und hierin die Seife und die Pottasche durch Erwärmen gelöst wird, worauf die übrigen Wachskörper in der angegebenen Reihenfolge durch intensives Umrühren und kurzes Aufkochen des Kesselinhaltes emulgiert werden. Auch kann man in der Weise vorgehen, daß man zuerst das Wachs schmilzt und diese Mischung dann mit der vorher in einem Gefäß erhitzten Seifen-Pottasche-Lauge vorsichtig unter ständigem Umrühren und Erhitzen des Kesselinhaltes bis zur Siedetemperatur emulgiert Ein dritter Weg, welchen man besonders bei schwer verseifbaren Wachsarten anwendet, besteht darin, daß man die Wachse in einem Teil der anzuwendenden Wassermenge vorher durch Erhitzen zum Schmelzen bringt und dann durch intensives Umrühren aufs feinste in dem Wasser verteilt, um so der später zuzugebenden Lauge eine größere Angriffsfläche darzubieten Ein kurzes Aufkochen ist in allen Fällen zu empfehlen, damit die Kohlensäure der Pottasche leichter entweicht und die Verseifung vollständiger wird Da man in einem Wasserbadkessel die Masse nicht zum Kochen bringen kann, muß man sich zur Herstellung verseifter Bohnermassen der mit gespanntem Dampf gespeisten doppelwandigen Dampffässer oder eiserner Kessel mit direkter Feuerung bedienen. Sobald in der vorbeschriebenen Weise eine glatte Emulsion erzielt ist, wird die Masse am besten mit Hilfe eines langsam gehenden Rührwerks so lange in mäßiger Bewegung gehalten, bis sie dickflüssig zu werden beginnt, um so zu verhindern, daß sich die unverseiften Wachsanteile beim Erkalten aus der Emulsion abscheiden. Die Bohnermasse wird eine umso schönere Oberfläche erhalten, je kälter die Masse ausgefüllt wird

Verseifte Bohnermassen werden meist nicht gefärbt; doch erhalten sie bei Ölfreiheit stets einen geringen Zusatz eines Konservierungsmittels (Formalin), um einer Schimmelbildung auf der Oberfläche der Dosen entgegenzuwirken

Mit Rücksicht darauf, daß die Bohnermassen durchweg in Blechdosen verpackt werden, ist darauf zu achten, daß sich in der Bohnermasse kein freies Alkali befindet, da dieses zur vorzeitigen Zerstörung der Blechdosen beitragen würde

Einer wachsenden Beliebtheit seitens der Konsumenten erfreuen sich die flüssigen Bohnermassen, u. zw. die wasserfreien wie auch die wasserhaltigen. Die Herstellungsweise dieser Produkte entspricht ebenso wie die Zusammensetzung den bereits erwähnten Bohnermassen in Pastenform, so daß einwandfreie Produkte durch einfaches Verdünnen der wasserfreien oder verseiften Bohnermassen mit der annähernd doppelten Menge Terpentinöl (Benzin) bzw Wasser hergestellt werden Erstere enthalten durchschnittlich 18—20%, letztere 14—16% Wachskörper. Bei flüssigen Bohnermassen wird das zur Anwendung gelangende Terpentinöl bzw. Schwerbenzin zur Herabminderung der Feuergefährlichkeit vorteilhaft mit etwas Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen versetzt Ein geringer Zusatz von fettsaurer Tonerde trägt auch hier zur Verbesserung der Homogenität bei.

Einen geringeren Wachsgehalt weist die flüssige Bohnermasse auf, bei welcher ein Teil des Wachses schwach angeseift ist Hierdurch wird das Absetzen des Wachskörpers weitestgehend verhindert, zumal wenn gebleichtes Montanwachs mitverarbeitet wird

Die in letzter Zeit immer mehr in Aufnahme gekommenen Farbbohnermassen (Wachsbeizen), welche den Vorteil haben, nicht nur wie jede andere Bohnermasse dem Boden Glanz und Glätte zu geben, sondern auch gleich die Färbung aufzufrischen und abgetretene Stellen zu verdecken, sind nichts anderes, als in größerem Umfange mit stark färbenden Teerfarbstoffen versetzte Bohnermassen, welche teilweise noch mit Körperfarbe zur Erhöhung der Deckkraft versetzt sind, in letzterem Falle bedient man sich vorteilhaft ebenfalls angeseifter Wachsgrundmassen bzw. stark ölhaltiger Mischware.

Neben den Bohnermassen in Pastenkonsistenz sowie in flüssiger Form verwendet man, wie bereits früher erwähnt, für besondere Zwecke auch feste Wachswürfel (Saalwachs), welche meist lediglich aus gefärbtem amerikanischen oder schottischen Paraffin, ev. mit geringem Zusatz von Bienenwachs, bestehen Billigere Sorten enthalten auch vielfach Harz Das ebenfalls für Tanzsäle noch viel benutzte Saalstreuwachs ist ein fein gepulvertes Gemisch von meistens mit einem farbkräftigen Ocker gefärbten Talkum und 20—30% Paraffin.

Die Herstellung dieses Saalstreuwachses geschieht entweder in der Weise, daß man das Paraffin schmilzt und dann das Talkumpulver einrührt, bis eine gleichmäßige Mischung entstanden ist, welche in erkaltetem Zustande sich zwischen den Händen zu Pulver verreiben läßt, oder aber so, daß man das Talkumpulver in einer geeigneten Mischmaschine mit leicht zu Pulver zerreibbaren weißen Paraffinschuppen vermischt Die in der einen oder anderen Weise hergestellte Masse wird dann zur Erzielung eines gleichmäßigen Pulvers noch durch ein engmaschiges Sieb getrieben

Den Fußboden-Pflegemitteln wären noch weiterhin die wachshaltigen Fußbodenöle zuzurechnen (sog Mop-Politur), Mischungen von pflanzlichen Ölen und Mineralölen mit geringem Zusatz von gebleichtem Montanwachs od. dgl. Auch die zum Reinigen der Fußböden angebotenen Gemenge flüssiger Lösungsmittel (sog. Stahlspaneersatz) erhalten vielfach einen Zusatz von Wachs; sie sind also nichts anderes, als eine stark verdünnte, wasserfreie Bohnermasse mit die Brennbarkeit vermindernden Zusätzen Schließlich wäre noch das zu derselben Gruppe gehörende Möbelwachs zu erwähnen, welches im Grunde genommen nichts anderes als pastenförmige Bohnermasse mit einem mehr oder weniger hohen Bienenwachszusatz ist. Bei den in der Möbelindustrie viel benutzten flüssigen Wachsbeizen handelt es sich um durch Verseifung hergestellte Wachsemulsionen, zu denen ebenfalls Bienenwachs in Verbindung mit Montanwachs genommen wird. Auch die in Pastenkonsistenz sowie in flüssiger Form auf den Markt kommenden Autopolituren sind feste oder flüssige Bohnermassen mit einem hohen Gehalt an Hartwachsen. Einige Autopolituren von recht problematischem Wert bestehen allerdings lediglich aus einem Gemenge von pflanzlichen Ölen, Wachs und verdünnter Säure.

Abb. 205 Abb 206 Handfülltrichter (GANZHORN & STIRN, Schwabisch-Hall)

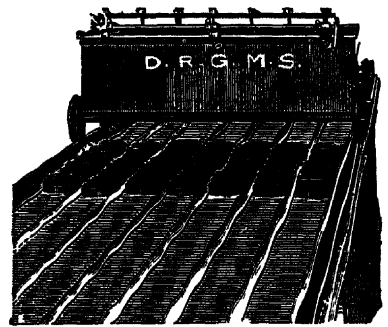



Abb. 207 Universal-Dosenfüllmaschine. (GANZHORN & STIRN, Schwabisch-Hall.)

Da Bohnermassen in der noch am meisten gangbaren Pastenkonsistenz vorwiegend in große Dosen verpackt werden, so bedient man sich zum Füllen der Dosen auch einfacher Schöpfkellen oder mit Handgriffen und Ausguß versehener Weißblechkübel Lediglich für kleinere Dosen (bis $1/4$ *kg*) kommen auch Handfülltrichter (Abb 205 und 206) sowie Kastenfüllmaschinen (Abb 207) der vorstehenden Art in Betracht Die letzteren laufen auf einem Schienenstrang, welcher auf die Fülltische aufgelegt oder direkt an diesen befestigt wird, und ermöglichen es, durch einen leichten Hebeldruck jedesmal eine ganze Reihe der zwischen den Schienen auf die Tischplatte gestellten Dosen gleichmäßig zu füllen.

Die stationären Füllmaschinen mit Vordosierung haben sich noch nicht recht einbürgern können Sie gewinnen jedoch an Bedeutung für die für Massenproduktion in Frage kommende automatische, auf dem Prinzip der Fließarbeit beruhende Füllmethode auf laufendem Band in Verbindung mit einer Kühlanlage.

Die Zahl der auf Bohnermassen und sonstige Fußbodenpflegemittel erteilten deutschen Patente ist nicht sehr groß Der Vollständigkeit halber seien nachstehende Patente angeführt: *D R P.* 132 216, 167 847, 188 712, 258 259, 329 365, 331 050, 340 073, 363 374, 370 394, 394 601, 396 809, 402 432, 404 310, 405 871, 409 032, 429 792, 435 693, *D P a* 36479.

Um noch ein annäherndes Bild über die Kalkulation der Bohnermasse zu geben, sei beispielsweise die wasserfreie, nur mit Terpentinölersatz hergestellte Bohnermasse herausgegriffen Der durchschnittliche Rohgestehungspreis der handelsüblichen Konsumware (gelb und weiß) beträgt zur Zeit rund 60 M. pro 100 *kg*. Für den Kleinverkauf stellt sich der mittlere Preis für $1/4$ *kg* Dose auf M. 0,50, $1/2$ *kg* auf M. 0,95, 1 *kg* M 1,75, während die Ware offen für M 1,50 pro 1 *kg* gehandelt wird. Da gerade in Bohnermasse stark geschleudert wird, so werden diese

Preise vielfach unterboten, wie es natürlich auch Marken gibt, für welche ein höherer Preis verlangt wird.

Wirtschaftliches. Der Absatz in Bohnermasse ist überaus groß und zahlenmäßig nicht festzustellen. Ein interessantes Bild geben die Exportziffern So wurden z. B. im Jahre 1912 in Deutschland über 27000 *dz*, im Jahre 1913 über 38000 *dz* ausgeführt, welche einen Wert von über 2½ Million. M. repräsentierten. Damals wurde die größte Menge Bohnermasse nach Rußland, der Schweiz, Italien, Belgien und den Niederlanden verschickt Nach dem Kriege haben sich die Verhältnisse natürlich stark geändert. Der Export betrug 1921 846 *dz*, 1922 950 *dz*, 1923 410 *dz*, 1924 3937 *dz*, 1925 4644 *dz*, 1926 3920 *dz* Auffallend ist es, daß die Einfuhr, welche 1925 533 *dz* betrug, 1926 auf 1050 *dz* anstieg.

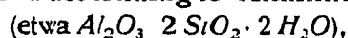
Literatur: LUDECKE, Schuhcremes und Bohnermassen Verl. f chem. Ind, Augsburg – SEDNA, Das Wachs und seine technische Verwendung Hartlebens Verlag, Wien – GREGORIUS, Erdwachs, Paraffin und Montanwachs Hartlebens Verlag, Wien. – NORRENBERG, Organisation chemisch-technischer Kleinbetriebe Verlagsgesellschaft R Müller, Berlin. – LÜDECKE, Die Wachse und Wachskorper. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart – BRAUN, Wachse und ihre Verwendung. Verlag Dr. Janecke, Leipzig *Lüdecke.*

Bohröl s. Schmiermittel.

Bologneser Leuchtsteine s. Leuchtfarben.

Boluphen (VIAL & UHLMANN, Frankfurt a M), nach besonderem Verfahren hergestelltes Gemisch von Bolus mit einem Formaldehydphenolkondensationsprodukt. Geruch- und geschmackloses, farbloses Pulver. Als Wundstreupulver. *Dohrn*

Bolus, im wesentlichen wasserhaltiges Aluminiumsilicat,

(etwa Al_2O_3 $2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$),

ist eine Bezeichnung für mehr oder weniger reinen Ton, s. Tonwaren. Je nachdem im Bolus kleinere oder größere Mengen Eisenoxyd enthalten sind, variiert seine Farbe von gelb bis braun Die farbigen Bolusarten dienen als Anstreichmittel (s. Erdfarben), wobei die Nuance durch Brennen verändert werden kann. Vielfach wird der Bolus, namentlich der durch Eisenoxyd gefärbte Rotel, als Poliermittel für Glas, Metall oder Stein, zur Anfertigung von Formen für Metallguß und zur Herstellung von Kitten benutzt.

Bolus alba, weißer Ton, weißes, in Wasser unlösliches Pulver, wird in der pharmazeutischen Technik zur Pillenbereitung, als Wundstreupulver und besonders wegen seiner adsorbierenden Eigenschaften gegen Infektionskrankheiten des Magen-Darm-Kanals in Dosen von 50–100 *g* bei Ruhr, Cholera, Typhus u s w. benutzt Bolusal ist eine Vereinigung von Bolus mit frisch gefälltem Tonerdehydrat, Carbobolusal enthält außerdem Tierkohle *Dohrn*

Bor und Borverbindungen. Die erste Borverbindung, welche erwähnt wird, ist der Borax, der schon GEBER bekannt war Aus ihm gewann HOMBERG 1702 die Borsäure, während BARON 1747 seine Zusammensetzung aus Borsäure und Natron erkannte, das Element selbst wurde von GAY-LUSSAC und THÉNARD 1808 durch Reduktion von wasserfreier Borsäure mit Kalium und wenig später von H DAVY durch Elektrolyse der Säure und von J J. BERZELIUS aus Borfluorkalium in amorpher Form dargestellt Krystallisiert erhielten es 1856 FR. WÖHLER und H SAINTE-CLAIRE-DEVILLE durch Glühen der amorphen Modifikation mit Aluminium, völlig rein erst H MOISSAN 1895

Bor, *B*, Atomgewicht 11, kommt in der Natur nicht frei, sondern nur in Sauerstoffverbindungen vor Es wirkt fast ausschließlich als 3wertiges Element Erst in neuerer Zeit sind – hauptsächlich organische – Derivate bekannt geworden, in denen es als 5wertig angesehen werden kann Zum Sauerstoff zeigt es große Verwandtschaft und bildet mit ihm ausschließlich das beständige Oxyd B_2O_3 Es vereinigt sich leichter mit den Metalloiden als mit den Metallen Da seine Reindarstellung erst vor etwa 20 Jahren geglückt ist, so sind die älteren Angaben über

seine Eigenschaften nicht immer zuverlassig Es existiert in einer amorphen und mindestens einer krystallisierten Form

1 Amorphes Bor wird durch Reduktion verschiedener Borverbindungen, so z. B von Borsäure bzw Borax mit Leichtmetallen oder von Borchlorid mit Wasserstoff erhalten und kann auch auf elektrolytischem Wege aus den verschiedenen Borverbindungen hergestellt werden. Im ersten Falle erhitzt man 10 Tl. gepulverte geschmolzene Borsäure mit 7 Tl. Natrium unter Zugabe von 4—5 Tl. Kochsalz in einem gußeisernen Tiegel, bis heftige Reaktion eintritt. Der flussige Tiegelinhalt wird mit einem Eisenstabe gut durchgeruhrt und darauf in salzsäurehaltiges Wasser gegossen Ungelost bleibt nur das Bor. Bei der Reduktion von Borsäure oder entwässertem Borax mit Magnesium muß man die Vorsicht gebrauchen, eine geringere als die theoretische Menge Metall zu verwenden Es resultiert dann ein 94—95%iges Produkt, dessen Gehalt man durch nochmalige Behandlung mit Magnesium auf 98,3% und beim Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre sogar auf 99,6% steigern kann (F. JONES, *Journ. chem Soc London* **35**, 42 [1872]; L GATTERMANN, *B.* **22**, 195 [1889]; CL. WINKLER, *B.* **23**, 772 [1890]; H. MOISSAN, *Compt rend Acad. Sciences* **114**, 392 [1892]; *Ann Chim.* [6] **7**, 296 [1895]). Setzt man der Reduktionsschmelze Schwefel zu, so erhalt man die besten, überhaupt mit Magnesium erreichbaren Resultate Der Schwefel beseitigt den Sauerstoff, bildet eine leichtlösliche Schlacke und drückt den Stickstoffgehalt auf einen sehr geringen Betrag herab, da die Luft ferngehalten wird (W. KROLL, *Ztschr anorgan allg. Chem.* **102**, 26 [1918]). E. WEINTRAUB (*Journ Ind. engin Chem.* **3**, 299 [1911]; **5**, 106 [1913]) erhitzt das rohe Bor unter sorgfaltigem Ausschluß kohlenstoffhaltiger Korper auf etwa 2000°, wobei sich magnesium- und stickstoffhaltige Verunreinigungen verfluchtigen. Als technische Darstellungsmethode empfiehlt H. N. WARREN die Einwirkung von Natrium auf eine Schmelze von Borsäureanhydrid und Magnesiumnatriumchlorid (*Chem. News* **74**, 64 [1896]). Ferner sei noch bemerkt, daß man das Element auch nach dem GOLDSCHMIDTschen Thermitverfahren darstellen kann, wenn man dem Thermit Chlorate oder Perchlorate zufugt (A KUHNE, *D R. P.* 179 403). Schließlich möge noch auf die Verfahren von EHRICH & GRAETZ und E PODSZUS hingewiesen werden (*D R. P* 289 063, 292 483, 296 483, 296 867), die, ebenso wie das *D. R P* 289 864 der *AEG*, die Gewinnung reiner Massen, insbesondere Pulver aus Bor, Titan, Zirkon, Silicium, Zirkonium und die Herstellung zusammenhängender Formstucke für Glühkorper beschreiben (vgl auch PODSZUS, *Ztschr anorgan allg. Chem* **99**, 123 [1917]).

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax scheidet sich an der Kathode Natrium und mit ihm Bor ab (W HAMPE, *Chem-Ztg* **12**, 841 [1888]) Ferner kann man es gewinnen, wenn man durch ein Gemisch von Borsaureanhydrid und Kohle den elektrischen Strom leitet (E. H COWLES, A H. COWLES und MABERY, *Berg-Hutten Ztg* **45**, 8, G CONSTANT und V. RAISIN, *F P* 24386 [1920], *Zus zu F. P* 535 303 [1920], *E P.* 162 252, 162 655 [1921]). Doch sind beide Verfahren nicht sehr zu empfehlen

Eine technische elektrolytische Darstellung haben sich J A. LYONS und E C BRADWELL patentieren lassen (*A P* 785 962, *Chem-Ztg.* **29**, 424 [1905]). Borate werden im schmelzflüssigen Bade mit Kohlenanode elektrolysiert Die hierbei entstehende Erhitzung ist so groß, daß das sich abscheidende Bor zusammenschmilzt. Die *AEG*, Berlin, reduziert Borchlorid mit Wasserstoff im elektrischen Lichtbogen und gelangt so gleichfalls zu einem homogenen Schmelzprodukt (*D R P* 241 423) Neuerdings wird empfohlen, durch ein Gemisch von BCl_3 mit H_2 Hochspannungsfunken schlagen zu lassen, wobei man das Bor als schwarzes, amorphes leichtes Pulver mit einem Gehalt von fast 99% erhält Allerdings ist der Stromverbrauch so hoch, daß das Verfahren nur wissenschaftlichen Wert besitzt (E WEINTRAUB, Transactions **16**, 168 [1909], W. KROLL, *Ztschr anorgan allg Chem* **102**,

22 [1918]). Welches dieser Verfahren das beste ist, kann vorderhand nicht entschieden werden.

Amorphes Bor ist ein schwarzes, braunschwarzes bis hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es ritzt alle Substanzen außer Diamant. Der *Schmelzp.* liegt bei 2200°. *D* 2,45. Spezifische Wärme bei 100° 0,3066, bei 234,5° 0,3573. Bor ist in der Kälte ein schlechter Leiter der Elektrizität Doch steigt mit der Temperatur auch die Leitfähigkeit sehr schnell. Bei 700° entzündet es sich an der Luft und verbrennt im Sauerstoff unter Funkensprühen mit glänzendem Licht und grüner Flamme, an der Luft mit rötlicher. Es verbindet sich bei 410° mit Chlor, bei 700° mit Brom unter Erglühen — häufig auch ohne äußere Erwärmung —, mit Schwefel bei 610°, mit Stickstoff langsam bei 900°, schneller bei 1230° zu Borstickstoff, der sich deshalb stets beim Verbrennen des Elements an der Luft bildet Mit Stickoxyd bildet es nahe der Glühtemperatur Borsäure und Borstickstoff, mit Wasserdampf bei Rotglut Borsäure und Wasserstoff, mit Schwefelsäure bei 250° schweflige Säure und Schwefel u. s. w.; Salpetersäure, Königswasser und schmelzendes Kali oxydieren es.

Wegen seiner großen Empfindlichkeit für Temperaturdifferenzen könnte Bor bei der Herstellung thermometrischer Instrumente, wie Thermoregulatoren, und für Messung strahlender Energie Verwendung finden. Es ist ferner als Desoxydationsmittel für Metalle und Legierungen vorgeschlagen worden.

2. Krystallisiertes Bor entsteht aus amorphem, wenn man dieses, fest zusammengedrückt, mit Aluminium auf etwa 1500° erhitzt. Man löst das Metall in Salzsäure auf und trennt die zurückbleibenden Krystalle, welche häufig von bedeutender Größe und Schönheit sind, von beigemengtem Boraluminium durch Schlämmen Auch durch Verschmelzen von 2 Tl. entwässertem Borax mit 1 Tl. Magnesium gewinnt man die Substanz. In diesem Falle ist sie mit Borstickstoff und Magnesiumverbindungen verunreinigt und wird zu deren Entfernung nochmals mit Aluminium erhitzt (L. GATTERMANN, *B.* **22**, 195 [1889], CL. WINKLER, *B.* **23**, 772 [1890]) Ein sehr bequemes Verfahren (KÜHNE, *D. R. P.* 147 871) eignet sich zur technischen Darstellung. Eine Mischung von 200 Tl. gesiebter Aluminiumspäne, 200 Tl Aluminiumpulver, 500 Tl Schwefel und 250 Tl. einer Borverbindung wird zur Entzündung gebracht, indem man einige Kubikzentimeter eines Gemenges von 9 Tl Aluminium und 16 Tl. Schwefel darauf schüttet und es mit einem glühenden Eisenstab berührt. Indem die Mischung sich auf Weißglut erhitzt, schmilzt sie zu einer dünnflüssigen kochenden Masse von Aluminiumsulfid zusammen, in die nach dem Erkalten Borkrystalle eingebettet sind.

Krystallisiertes Bor enthält fast immer Kohlenstoff und meist Aluminium. Es ist nicht sicher, ob es in mehreren Modifikationen existiert Man kennt 1. metallglänzende Blätter, schwarz, undurchsichtig, in dünnen Schichten dunkelrot, sehr spaltbar und zerbrechlich, sehr schwer oxydierbar. $D^{17,2}$ 2,5345, 2 farblose durchsichtige Krystalle, zu langen, gezackten Prismen aneinandergereiht, oder kleine 8seitige Prismen, an den Enden durch Oktaeder begrenzt Sie sind tetragonal, doppelbrechend und enthalten Kohlenstoff und Aluminium *D* 2,615 Sie besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in so hohem Grade, daß sie in dieser Beziehung nur dem Diamanten vergleichbar sind („Bordiamanten") Desgleichen sind sie so hart, daß sie Korund und orientalischen Rubin mit Leichtigkeit ritzen.

Schließlich kann Bor auch in kolloidaler Form erhalten werden (H KUZEL, *D R. P* 197 379, 186 980)

Bestimmung der Reinheit s J. W. ANDREWS, Chemist-Analyst **1926**, Nr 47

Borcarbid s. Carbide

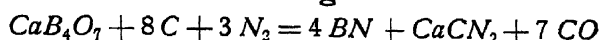
Borchlorid, BCl_3, zuerst von BERZELIUS durch Erhitzen des Elements im Chlorstrom gewonnen, ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit Kp_{760} 18,23°, D^{17} 1,35, D^4 1,43386. Es raucht an feuchter Luft und zersetzt sich bei der Einwirkung von Wasser unter Wärmeentwicklung zur Bor- und Salzsäure Mit Alkoholen

gibt es die entsprechenden Ester. Man stellt die Verbindung dar, indem man Chlor über ein gluhendes Gemisch von Borsaureanhydrid und Kohle leitet. Es entsteht ferner beim Chlorieren von Bor bei hoherer Temperatur (A. STOCK und Mitarbeiter, *B* **47**, 3109 [1904]; **56**, 1463 [1923]) sowie durch Erhitzen verschiedener Bor-Eisen-Verbindungen im Chlorstrom auf 500° (C. MAZZETTI und F. DE CARLI, Atti Rendiconti Acad. dei Lincei, Roma [5] **31**, II, 119 [1922]). Mit Borchlorid und besonders Borfluorid gelingt es, Benzol, Naphthalin, Steinkohlenole, Berginole und Athylen in Schmierole zu verwandeln (C. WULFF, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 626 [1928]).

Borfluorwasserstoff, HBF_4, wurde von BERZELIUS (*Poggendorf Ann* **2**, 113) entdeckt. Er entsteht beim Einleiten von Borfluorid in Wasser, wobei sich ein Teil des Bors als Borsäure abscheidet, ferner neben Fluorborsaure beim Auflosen von Orthoborsäure in kalter verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Ganz reiner und wasserfreier Borfluorwasserstoff soll sich nach FR LANDOLPH (*Compt rend. Acad. Sciences* **86**, 601 [1878]) bei der Einwirkung von Borfluorid auf Anethol als farblose Flussigkeit von der Zusammensetzung $BF_3 \cdot 3\,HF$ bilden. Diese Verbindung siedet bei 130° nicht unzersetzt und zerfällt an feuchter Luft zu Fluß- und Borsäure. Borfluorwasserstoff greift in der Kälte Glas nicht an. Erst in der Wärme wird es durch freiwerdenden Fluorwasserstoff geätzt. Borfluorwasserstoff ist giftig und wirkt gärungshemmend. Die Salze, aus der Saure mit Metalloxyden oder -carbonaten erhalten, sind meist krystallisiert, werden durch Wasser hydrolysiert und durch Glühen zersetzt. Sie sind mit Ausnahme des Kaliumsalzes sehr löslich Dieses, KBF_4, bildet einen gallertartigen Niederschlag, nach dem Trocknen ein weißes Pulver oder glänzende Krystalle. Es kann auch aus Kryolith oder Flußspat dargestellt werden Gleich dem Borax kann es zum Löten dienen (FR. STOLBA, *Chem. Ztrlbl* **1876**, 703). Gemische von borfluorwasserstoffsauren Salzen und Casein werden als Klebemittel und Leim empfohlen (H V DUNHAM, *E P.* 164 604 [1920]).

Borstickstoff, *BN*, wurde von BALMAIN (Phil. Mag. [3] **21**, 170, **22**, 467; **23**, 71; **24**, 191) beim Erhitzen von Borsäure mit Cyanverbindungen entdeckt. FR WOHLER (*A* **74**, 70 [1850], *Poggendorf Ann* **79**, 467) erkannte seine Zusammensetzung und ermittelte, daß er durch uberhitzten Dampf ziemlich glatt in Ammoniak und Borsaure zerlegt werden kann Er entsteht beim Gluhen von amorphem Bor im Stickstoffstrom, in Ammoniakgas und Stickstoffoxyden, durch Erhitzen von Borsaure mit Harnstoff (WOHLER und DARMSTADT, *A.* **151**, 255 [1869]), von Borax mit Salmiak (WOHLER, *A* **74**, 71 [1850]), aus Borsaure und Calciumcyanamid (W. KROLL, *Ztschr. anorgan. allg. Chem* **102**, 17 [1918]), durch Erhitzen von Bortrioxyd mit Kohle im Ammoniakstrom (EHRICH & GRAETZ und E PODSZUS, *D. R P* 282 701), durch Zersetzung des Additionsproduktes von Bortrichlorid und Ammoniak bei etwa 1000° (FR. MEYER und R. ZAPPNER, *B* **54**, 560 [1921], *D R. P.* 342 047) Ein inniges Gemisch von 1 Tl. wasserfreiem Borax und 2 Tl Salmiak (oder 7 Tl. Borax und 9 Tl. Harnstoff) wird geglüht. Die Masse wird dann fein zerrieben und mit viel salzsaurehaltigem Wasser ausgekocht Zur Gewinnung im großen empfehlen L MOESER und W EIDMANN (*B.* **35**, 535 [1902]), Borsäureanhydrid mit dem doppelten Gewicht Tricalciumphosphat zusammen im hessischen Tiegel zu entwassern und das innige porose Gemisch im Geblaseofen unter Einleiten von Ammoniakgas zu erhitzen. Nach dem Erkalten reibt man die Masse mit Wasser an, kocht sie mit verdünnter Salzsaure aus und wascht das Pulver mit kaltem Wasser Die Ausbeute betragt 80–90% der angewendeten Borsäure Fur praktische Zwecke kommt es naturlich darauf an, den atmosphärischen Stickstoff auszunutzen, um ihn uber Borstickstoff in Ammoniak uberzufuhren Schon 1880 erhielt TUCKER ein *D. R. P* (13392) zur Herstellung der Verbindung aus Boraten und Kohle bei Rotglut. Man erhält nach seinem Verfahren aber nur eine Hochstausbeute von etwa 26% *BN*. Die Reduktion der Borsäure bei Gegenwart von Stickstoff geht nach folgender Gleichung vor sich: $B_2O_3 + N_2 + 3\,C = 2\,BN + 3\,CO$ Dieser Prozeß wurde von W. HEMPEL (*B* **23**, 3388

[1890]) und besonders gründlich von A. STAHLER und J. J ELBERT (*B* **46**, 2060 [1913]) unter den verschiedensten Arbeitsbedingungen — allerdings nur im kleinsten Maßstabe — studiert Es wurde als wichtigstes Ergebnis festgestellt, daß man aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bei einem Temperaturoptimum von 1500—1700° unter gewöhnlichem Druck hochstens 26—28% *BN*, unter höherem Druck jedoch mehr als 85% *BN* erhält und daß man aus Borocalcit, Kohle und Stickstoff bei 1800 bzw. 1400° nahezu die der Gleichung

$$CaB_4O_7 + 8\,C + 3\,N_2 = 4\,BN + CaCN_2 + 7\,CO$$

entsprechende theoretische Ausbeute (46%) an gebundenem Stickstoff gewinnt, wobei eine Druckerhohung ohne Einfluß ist. Die Verbindung bildet ein weißes, leichtes, amorph-körniges, sich talkartig anfühlendes Pulver, das beim Erhitzen im Sauerstoff-, Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffstrom sowie im Joddampf unverändert bleibt. In Berührung mit einer Flamme phosphoresciert es unter Umständen grünweiß bis blau, eine Erscheinung, die in neuerer Zeit genau untersucht worden ist (E. TIEDE UND F. BUSCHER, *B* **53**, 2206 [1920], TIEDE und A. SCHLEEDE, *Naturwiss.* **11**, 765 [1923]; TIEDE und H. TOMASCHEK, *Ztschr. anorgan. allg Chem.* **147**, 111 [1925]). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet Borstickstoff Borsäure und Ammoniak. Der *Schmelzp.* liegt bei etwa 3000°; *D* 2,34 (E. FRIEDERICH und L. SITTIG, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **143**, 312 [1925]; vgl. PODSZUS, *Ztschr. angew. Chem.* 30, 17 [1917]) Borstickstoff reduziert beim Glühen Schwermetalloxyde unter Bildung von Stickstoffoxyden. Seine Reaktionsfähigkeit ist sehr gesteigert, wenn man bei der Darstellung eine möglichst niedrige Temperatur eingehalten hat. Man verwendet Bornitrid als Tragkörper für die Leuchtdrähte der Glühlampen (E PODSZUS, *D. R. P.* 282 748, 320 097) Uber Versuche zur Herstellung keramischer Gegenstände u. s w. s E PODSZUS und E. MASING, *Ztschr. angew Chem.* **30**, 153 [1917]. Beim Erhitzen von Bornitrid mit organischen Verbindungen über deren Zersetzungstemperatur entstehen stark luminescierende Stoffe, die technische Verwendung finden sollen (E. TIEDE, *D. R P* 415 204; vgl. TIEDE und WULFF, *B*. **55**, 588 [1922]; Analyse s. *B* **46**, 2062 [1913]).

Borsäure, normale oder Orthoborsaure, H_3BO_3 In der Natur kommt die Borsäure fertig gebildet in technisch ausbeutbaren Mengen in den heißen Quellen der Maremmen Toskanas vor. Geringe Mengen finden sich im Meerwasser, in vielen Mineralwassern, im Obst und in Beerenfrüchten, im Hopfen, in verschiedenen Weinsorten u. s. w Weit verbreitet findet sich dagegen die Borsäure in Form von Salzen als Calciumborat, Calciumnatriumborat und Magnesiumborat, die als Ausgangsmaterialien für die Borsaureindustrie in Betracht kommen Noch einige andere seltener vorkommende Borate sind, außer Tinkal, dem natürlichen Borax, technisch ohne Bedeutung.

Bereits im Jahre 1777 stellte H HOEFER den Borsauregehalt der Maremmen von Toskana fest Seit Jahrhunderten entweichen dort heiße, borsäurehaltige Wasserdampfe dem Erdboden, gemischt mit heißen Gasen (CO_2, NH_3, H_2S) Diese Dampfe, soffioni oder fumarole genannt, entstromen meist dem tiefsten Punkt einer kleinen Bodensenkung und bilden daselbst durch Kondensation Sumpfe, deren Wasser gleichfalls borsäurehaltig ist Die Soffioni sind über ein Gebiet von mehreren Quadratmeilen verteilt und finden sich namentlich bei Larderello, dem Hauptsitz der gräflich LARDERELLschen Betriebe, Serrazano, Lustignando, Monterotondo, Castellamare, Lago, Travale und besonders Sasso, dem an Fumarolen reichsten Gebiet In Lago wurde 1320 ein ganzes Dorf unterwaschen, indem sich ein bor- und schwefelsäurehaltiger See bildete Von Sasso hat die natürliche Borsaure den Namen Sassolin erhalten. Ferner findet man sie neben Salmiak und Schwefel im Krater der liparischen Insel Volcano. Uber den Ursprung der Dampfe sind die Ansichten sehr geteilt. NASINI und PERRONE vertreten die Meinung, daß die Borsäure durch Zerlegung von Turmalinen durch Wasserdampf entsteht Letztere enthalten 3—4%

B_2O_3 und sind dort sehr häufig anzutreffen, also wohl auch in größeren Tiefen vorhanden.

Die Bedeutung der toskanischen Borsäure ist seit Entdeckung der amerikanischen Fundorte sehr zurückgegangen. Die Säure wird nur zum Teil als solche ausgeführt, zum Teil an Ort und Stelle auf Borax verarbeitet. Die Möglichkeit, sie billig genug zu produzieren, trotzdem der Gehalt der Lagoni an Säure sehr gering ist, beruht auf der 1830 von FR. LARDERELL eingeführten Benutzung der natürlichen heißen Dampfströme als Abdampfmittel, nachdem man schon 1815 mit der Gewinnung der Säure begonnen hatte (A. FRANK, *Ztschr. angew. Chem.* **20**, 258 [1907]). Während man anfangs nur die natürlichen Lagoni ausnutzte, baute man später (1818) solide Absorptionsbassins, in denen man die Soffioni verdichtete, und legte auch künstliche, bis 130 *m* tiefe Bohrlöcher an (DURVAL 1854), um genügend Dampfausströmungen zur Verfügung zu haben. 1907 bestanden 71 natürliche und 330 künstlich erbohrte Soffioni. Manche dieser werden schon nach kurzer Zeit schwächer, andere halten 10 Jahre und länger vor. Ihre Temperatur beträgt manchmal nur wenig über 100°, wenn sie aus tieferen Schichten kommen, aber 180—190°, durchschnittlich 145°. Seit 1890 wurden die Dämpfe zum Heizen der Dampfkessel benutzt, seit 1904 verbindet man direkt eine gewöhnliche Dampfmaschine mit dem gut verrohrten Bohrloch und treibt auch die Bohrmaschinen mit dem Dampf. Es sei bemerkt, daß gegenwärtig etwa 7000 *PS* auf diese einzigartige Weise erzeugt werden (*Chemische Ind.* **38**, 528 [1925]).

1000 Tl. Borsäurelösung aus den Lagoni enthalten im Mittel 4—4,15 Tl. Säure und 0,76—1,7 Tl. Ammonsulfat, ferner die Sulfate von Natrium, Magnesium, Eisenoxyd, Mangan und Calcium und etwas organische Substanz. Die erste Verdampfung erfolgt in großen, flachen, mit Blei ausgekleideten eisernen Pfannen, die 80—116 *m* lang, 1,64 *m* breit und 5 *cm* tief sind. Sie haben ein Gefälle von 2—5° und sind auf gemauerten Dampfkanälen in offenen Schuppen aufgestellt. Die Pfannen sind durch querliegende Bleistreifen, welche abwechselnd an der einen oder anderen Wand einen Durchlaß haben, geteilt, so daß die oben zugeführte Lauge in langsamem Strom und wechselnder Richtung nach unten fließt und hierbei zugleich einen Klar- und Absetzungsprozeß durchmacht. Sie scheidet namentlich Calciumsulfat ab. Die Temperatur darf den Kochpunkt nicht erreichen. Um das teure Bleiblech zu sparen, hat SCHWARZENBERG auf den Lagunen von Travale zementierte Behälter mit Röhrenheizung eingerichtet. Eine Bleipfanne von 100 *m* Länge kann bei günstigem Wind in 24h bis 100 000 *kg* Wasser verdampfen. Dann kommt die Lauge in Konzentrationskessel, wo sie bei 85° bis zur Krystallisation eindampft, um dann in die Krystallisationsgefäße zu fließen. In 3—4 Tagen ist die Krystallisation beendet. Man läßt die Ware in Körben abtropfen und trocknet sie auf Darren oder in Trockenöfen, die durch Soffioni geheizt werden (C. M. KURTZ, *Dinglers polytechn. Journ.* **212**, 493 [1874]). Die Mutterlauge kommt nochmals in die Abdampfpfannen. Die rohe Borsäure enthält 80—82% Borsäure, 6—8% Ammonsulfat, 3—4% Magnesiumsulfat, 1—1,5% Kalium- und Natriumsulfat, ferner Gips, Eisenoxyd, Ton, Feuchtigkeit. Sie wird zum Teil direkt versandt, zum Teil raffiniert zu großen Krystallen oder zierlichen Blättchen („Paillettes") oder auf Borax verarbeitet. Die Mutterlaugen der ersten Krystallisation enthalten 5—9% Ammonsulfat und 3—5% Borsäure. Man erhöht durch wiederholtes Auskrystallisieren und Eindampfen den Ammoniakgehalt auf 15—20% und kocht die Lauge dann mit Ätzkalk in geschlossenen Apparaten, wie sie ähnlich für die Verarbeitung von Gaswasser in Gebrauch sind. Das entweichende Ammoniak wird in Schwefelsäure geleitet und auf reines Ammonsulfat verarbeitet. Auch Ammoniumcarbonat sowie flüssige Kohlensäure werden daselbst gewonnen.

Neuere Mitteilungen über die Borsäureindustrie in Toskana stammen von U. SBORGI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **3**, 293 [1921], W. WIEDER, *Chem. Apparatur* **10**, 126, 140 [1923] und P. G. CONTI, *Journ. Soc. chem. Ind.* **44**, T 343 [1925].

Die Produktion der toskanischen Borsäure deckt natürlich nur einen geringen Bruchteil des Bedarfs. Als Ausgangsmaterialien für die Borsäureindustrie, die im wesentlichen die Gewinnung der Säure und von Borax umfaßt, kommen, wie bereits oben erwähnt, folgende Borate in Betracht: 1. Natürlicher Borax, Tinkal s. u., 2. Pandermit und Colemanit, d. s. Calciumborate; 3. Boronatrocalcit, Ulexit, chilenischer Borkalk, ein Calciumnatriumborat, und 4. Staßfurtit, Staßfurter Boracit, ein Magnesiumborat, verbunden mit Magnesiumchlorid.

Pandermit, $Ca_2B_6O_{11} + 4\,H_2O$, und Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} + 3\,H_2O$, haben fast die gleiche Zusammensetzung, nur ist das letztere Mineral häufig stärker verunreinigt, wie die Gesamtanalysen S. 551 zeigen. Pandermit wurde 1869 von DESMAZURES in großen Mengen in Kleinasien in der Nähe des Hafens von Panderma

entdeckt, wo er noch heute in rein weißen Brocken von ansehnlicher Härte gewonnen wird. Er zeichnet sich durch hohen Borgehalt und gleichmäßige Anlieferung aus. Das Pandermitlager hat eine Mächtigkeit von 0,2 – 6,0 *m* und tritt in einem Trümmergipslager auf, das im wesentlichen aus Bruch- und Rollstücken von Gips, Kalk, Trachyt, Lignit und Pandermit besteht. Colemanit hat seinen Namen von W. T. COLEMAN, einem der ersten Boraxproduzenten am Stillen Ozean Er bildet, mit Pandermit gemengt, in Californien in der Death Valley und Mohave Desert ausgedehnte Ablagerungen von 5—30 Fuß Machtigkeit. Er ist mit Sand und Ton durchsetzt. Die bedeutendsten Lager finden sich bei Fumeral Mountain in Death Valley und bei Daggeth in der San-Bernardino-Grafschaft. Sie werden — meist hüttenmännisch — von drei großen Gesellschaften erschlossen, unter denen die BORAX CONSOLIDATED CO. LTD. (PACIFIC COAST BORAX CO.), die den Markt beherrscht, an erster Stelle steht. Sie besitzt zu Daggeth und zu Borate, 12 Meilen südlich von Daggeth, die ergiebigsten Bergwerke. Das dort gewonnene Erz wird, soweit es mindestens 35% Borsäure enthält, zur Verarbeitung nach Bayonne in New Jersey gesandt. Das ärmere Erz wird unweit der Boratminen in Marion konzentriert und dann ebenfalls versandt. Das Konzentrieren erfolgt durch Erhitzen in mit Öl geheizten HOLTHOFF-WETHEY-ÖFEN, wobei die Erze zu Zerfall gebracht werden. Das entstandene Pulver heißt „Flour". Kieselsäure, kohlensaurer Kalk und sonstiges Ganggestein werden aus dem Pulver geharkt. Der beigemengte Pandermit geht beim Rosten verloren. Er zerfällt nicht wie der Colemanit zu Pulver und wird deshalb, zumal er oft zusammenschmilzt, mit der Gangart weggeschafft. Die Abfälle nennt man „dry bone" („trockene Knochen"). Das Mehl wird nach dem Abkühlen gesackt und als rohes Erz zur Verarbeitung nach Bayonne geschickt. 2—4 *t* armes Erz liefern 1 *t* geröstetes, das alsdann 45% Borsäure und mehr enthält. In Nevada wird das gleiche Mineral durch Tagebau erhalten Diesen Distrikten entstammt der größte Teil der Boraxproduktion der Union. Die AMERICAN BORAX CO. ist in der San-Bernardino-County ansässig, wo sie an Ort und Stelle aus ihrem armen, etwa 10%igen Erz Borsäure erzeugt. Die STAUFFER CHEMICAL CO ist die dritte große amerikanische Boraxgesellschaft. Sie verarbeitet ihr in der Ventura County gefördertes hochgradiges Erz in ihrer Fabrik in San Francisco (J WINKLER, *Ztschr. angew. Chem.* 19, I, 926 [1906]; K. PIETRUSKY, *Chem. Ztschr.* **3**, 129 [1903]). Ein erst im Jahre 1921 aufgefundenes Lager in CALVILLE WASH., Clark, County (Nev) wird wohl mit den sonstigen Vorkommen konkurrieren konnen. Ein Durchschnittsmuster des Minerals enthielt 23,18% B_2O_3, entsprechend 35,56% Colemanit, neben größeren Mengen Dolomit und Eisenaluminiumsilicaten, sowie geringe Mengen Gips (H. S GALE, *Engin. Mining Journ.* **112**, 524 [1921])

Boronatrocalcit, chilenischer Borkalk, $CaB_4O_7 + NaBO_2 + 18\,H_2O$, findet sich in weißen, knolligen Massen von feinfaseriger Zusammensetzung. Gemischt mit Calciumborat heißt er Ulexit, mit Kochsalz Tiza. Die Handelsware ist ferner haufig mit Gips verunreinigt Hauptfundort ist der Norden von Chile auf der Hochebene der Kordilleren in Hohe von 3500—4000 *m*, nahe den bekannten Salpeterfeldern. Die Lager reichen bis nach Argentinien hinein, wo sie sich im „Territorio nacional de los Andes" weithin ausdehnen, aber zum großen Teil in trostloser Gegend sehr schwer zuganglich sind Die Fundstatten von Ascotan liefern ein Mineral von etwa 35% Borsäuregehalt Unter den vielen Fundorten sind die Borateras am Hombre muerto zu nennen, wo der Boraxkalk in einer Mächtigkeit von 1 *m* ein Areal von 1800 *ha* bedeckt, ferner Borateras von Ratones, Diablillos, Pastos, Grandes, Caurchari, Rincon und Jujuy (Fr REICHERT, *Chem.-Ztg* **30**, 150 [1906]) Sie werden nur zum kleinsten Teil ausgebeutet Die gunstigsten Verladestellen sind die Stadte Salta und Jujuy, beide am Schienenstrang der argentinischen Nordbahn gelegen Das Rohmaterial tritt in zwei verschiedenen Typen auf, erstens in knolligen Absonderungen, zweitens in einer zusammenhängenden bankartigen Decke von homogener Beschaffenheit. Der letzte Typ ist regional am weitesten verbreitet und ist minderwertig. Im

großen und ganzen ist aber die Qualität vorzüglich, und seit langer Zeit werden von der COMPANY INTERNATIONALE DE BORAX zu Brüssel ganz bedeutende Mengen ausgeführt, um hauptsächlich in deren Fabriken in Belgien und Frankreich verarbeitet zu werden. Daneben wird der argentinische Bedarf an Borsäure und Borax durch Lokalfabrikation vollkommen gedeckt. Der in Deutschland verbrauchte Borax wird größtenteils aus Boronatrocalcit hergestellt.

Über amerikanische Boraxlager s. ferner CH. KEYES, *Engin. Mining Journ.* **88**, 827 [1909]; *Transactions of the Americ. Inst. of Min. Engin.* **1909**, 867.

Staßfurtit, Staßfurter Boracit, $2\,Mg_3B_8O_{15}+MgCl_2$, findet sich, undeutlich krystallisiert, in den Salzlagern von Staßfurt und Aschersleben im oberen Kainit, meist in rundlichen Knollen von Korn- bis Kopfgröße, dicht, bisweilen auch feinkörnig, weiß, mit gelblichem Stich. Er wird gewaschen und zerkleinert, bevor er in den Handel kommt. Die Produktion ist unbedeutend.

Über analytische Bestimmung der natürlichen Borate s. H. GILBERT, *Ztschr. angew. Chem.* **2**, 531 [1893], HÖNIG und SPITZ, ebenda **9**, 549 [1896].

Die Verarbeitung von Pandermit und Colemanit beginnt damit, daß man die Mineralien, am besten in den bekannten Kugelfallmühlen, zu einem feinen Pulver vermahlt. Je weitgehender die Zerkleinerung erfolgt, desto vollständiger läßt sich der Aufschluß durchführen. Von chilenischem Borkalk, der in losem, mit weichen Brocken vermischtem Pulver in den Handel kommt, werden meist nur die gröberen Teile abgesiebt und gesondert vermahlen. Im allgemeinen verarbeitet man aber nur die reinen Calciumborate, also Pandermit und Colemanit, auf Borsaure. Borkalk wird besser für die Herstellung von Borax verwendet, da man auf diese Weise das im Rohstoff bereits fertig gebildete Natriumborat zweckmäßig verwertet, während es beim sauren Aufschluß nur zur vermehrten Bildung von den Krystallisationsprozeß störendem Glaubersalz beiträgt.

Der saure Aufschluß erfolgt zweckmäßig mit Schwefelsaure, weil dabei das Aufschlußmittel mit dem Kalk des Rohstoffs als schwerlöslicher Gips ausgeschieden wird. In großen Rührbütten wird der feingemahlene Rohstoff mit der berechneten Menge Schwefelsäure in entsprechend mit Wasser verdunnte Mutterlaugen unter Erwärmung auf etwa 90° portionsweise eingetragen. Es ist insbesondere einer Umhüllung des unlöslichen Rohstoffs mit dem ausfallenden Gips vorzubeugen, was man am besten durch intensives Rühren mit Planeten- oder Taifunrührern erzielt. Nach beendetem Aufschluß wird zunachst die etwas im Überschuß verwendete freie Schwefelsäure, die sich durch Curcuma- oder besser Kongopapier leicht nachweisen laßt, mit Borkalk oder Abfallkalk abgestumpft, das Eisen mittels Kalium- oder Calciumpermanganat bzw. Chlorkalk oxydiert und ausgefallt und durch Zusatz von etwas Tierkohle die Lauge weitgehend entfärbt, worauf man sie in einer Filterpresse vom ausgeschiedenen Gips trennt. In großen, 5—10 m^3 fassenden Behaltern aus Eisen oder Holz, die mit Bleiblech oder Steinzeugkacheln ausgelegt werden, krystallisiert je nach der Laugenkonzentration die Borsaure in größeren oder kleineren Blättern, sog. „Schuppen“, aus. Die Bildung großer Schuppen wird wesentlich begünstigt durch geringere Konzentration der krystallisierenden Lauge und durch Zusatz kolloider Substanzen, wie z. B. Leim, Leinsamenabkochung u. s. w. Die erhaltenen Krystalle werden nach dem Abziehen der Lauge auf Nutschen systematisch mit Lauge und Wasser gewaschen, in Zentrifugen geschleudert und dann in Trockenkammern oder -kanälen vom anhaftenden Wasser befreit. Aus den Mutterlaugen, die des öfteren zu neuen Aufschlussen benutzt werden und sich infolgedessen an Sulfaten stark anreichern, wird das Natriumsulfat durch systematisches Eindampfen in Vakuumverdampfern, wobei es sich zum großen Teile schon als wasserfreies Salz abscheidet, und fraktioniertes Auskrystallisieren der konzentrierten Lauge von der Borsäure getrennt. Einfacher ist es aber, die Mutterlaugen im Boraxbetrieb (S. 551) aufzuarbeiten.

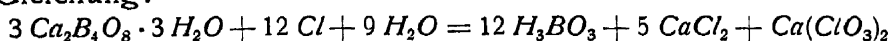
Wenn man durchweg die Verwendung von Eisen als Apparaturbaustoff vermeidet, gelingt es leicht, bereits bei der ersten Krystallisation reine und verkaufsfähige Ware zu erhalten. Einige Fabriken stellen jedoch zunächst eine Rohsäure her, die nach systematischem Ausdecken auf Nutschen von Glaubersalz und anderen löslichen Verunreinigungen befreit und erst in einer zweiten Krystallisation auf Reinsäure verarbeitet wird. Man löst zu diesem Zweck die Rohsäure mit direktem Dampf in großen ausgebleiten Holzbottichen auf 6–8° *Bé* (heiß gemessen) und erwärmt die Lösung mit frisch geglühter gepulverter Tierkohle bis zur Farblosigkeit. Dann läßt man klaren, zieht die Flüssigkeit ab und läßt auskrystallisieren. Die Lauge wird nochmals zum Auflösen neuer Säure benutzt. Die einmal umkrystallisierte „raffinierte" Säure ist für fast alle Zwecke genügend rein. Sie ist etwa 99%ig. Für medizinische Verwendung kann man sie nochmals aus reinem Wasser umkrystallisieren. Will man große Blätter erhalten, so darf die Lösung, heiß gemessen, nur 4–5° *Bé* stark sein. Selbstverständlich müssen die Krystallisationskästen gut isoliert sein und vor Erschütterungen bewahrt werden. In etwa 8–14 Tagen ist dann die Krystallisation beendet Zum Pulvern der Borsäure sind Schlagkreuzmühlen am zweckmäßigsten.

Der saure Aufschluß der Rohstoffe mit Salzsäure wurde früher in großen Pitchpinebottichen unter Einleiten von Dampf und gutem Rühren durchgeführt (SCHEUER, *Ztschr. angew. Chem* **5**, 246 [1892]). Es bleibt relativ wenig ungelöst, und aus der klar abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich die Borsäure aus. Allerdings ist es schwer, die Borsäure quantitativ aus der sehr viel Chlorcalcium enthaltenden Mutterlauge zu gewinnen; die Ausbeute läßt bei dieser Arbeitsweise sehr zu wünschen übrig.

Bei Pandermit oder Colemanit als Ausgangsmaterial kann die Salzsäure auch durch schweflige Säure ersetzt werden (Chemische Fabrik BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ, *D. R. P.* 72012). Man leitet das Gas in den mit Wasser zu einem Brei angerührten, mehlfein gemahlenen Colemanit, bis alle Borsaure frei geworden ist, und laugt diese dann aus. Der Prozeß vollzieht sich also auf kaltem Wege und gestattet die vorteilhafte Verwertung auch minderwertiger Materialien. Die AMERICAN BORAX CO. in Daggeth fuhrt ihn in großartigstem Maßstabe durch Die notige schweflige Säure erzeugt sie durch Verbrennen von Schwefel in eigenartig konstruierten Verbrennungskammern. Die Losung wird in großen flachen Holzbottichen an der Sonne eingedunstet, bis die Borsäure auskrystallisiert (J. WINKLER, *Ztschr angew. Chem.* **19**, I, 926 [1906]) Die schweflige Saure hat vor der Salzsäure den Vorteil, daß sie selektiv wirkt. Sie greift zuerst die Borate an, bevor sie beigemengte Mineralien lost, so daß die resultierende Borsäure relativ rein ist. Die Verarbeitung der Borsäure auf Borax ist ferner bequemer als seine direkte Erzeugung aus Bormineralien.

Es bleibt noch übrig, auf die verschiedenen Vorschlage der Patentliteratur hinzuweisen, die teilweise gegenüber den eben beschriebenen technischen Verfahren gewisse Vorteile zeigen und unter Umstanden billiger zu arbeiten gestatten würden, falls der praktischen Durchführung nicht wiederum andere Ausführungsschwierigkeiten gegenuberstehen, so daß von einer Einführung in die Praxis bisher noch nichts bekanntgeworden ist So sollen fur den sauren Aufschluß des Rohmaterials auch Kohlensäure (*D R.P.* 71310, 145187), Flußsäure (*D. R P.* 94050) oder Kieselflußsaure bzw. Siliciumfluorid (*D. R P.* 96196), Natriumbisulfat (*D. R P* 65104), Ammoniumchlorid (*D. R P.* 110421), Chlor (*D R P* 118073) u s w verwendet werden. Die letzte Methode kombiniert in sehr eleganter Weise die Gewinnung der Borsäure mit der Überführung des Aufschlußmittels in wertvolles Calciumchlorat Man zersetzt das in Wasser suspendierte Borat (275 *kg* auf 1 m^3) bei 60–80° durch Einleiten von Chlor Das Filtrat liefert beim Abkühlen auf 15–20° Borsäure. Die Lauge wird nochmals mit Borkalk versetzt und chloriert und nach Gewinnung der Borsaure

schließlich in üblicher Weise auf Chlorate verarbeitet. Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,Ca_2B_4O_8 \cdot 3\,H_2O + 12\,Cl + 9\,H_2O = 12\,H_3BO_3 + 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$$

Aus Staßfurtit stellt man Borsäure am besten nicht durch Zerlegung mit Salzsäure, sondern nur mit Schwefelsäure her. Sie erhält dann eine bessere Farbe, und aus der Lauge ist leicht Bittersalz zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt 82 bis 83 Tl. aus 100 Tl. Mineral.

Aus Borax macht man die Säure frei, indem man ihn mit 4 Tl. kochendem Wasser löst und $^1/_3$ Tl. *konz.* Schwefelsäure oder eine entsprechende Menge Salzsäure zusetzt.

Borsäure bildet weiße, schwach perlglänzende, durchscheinende, biegsame 6seitige Blättchen, welche sich fettig anfühlen. Es ist unentschieden, ob das Krystallsystem triklin oder monoklin ist. *Schmelzp.* 184—186°. D^0 1,5463; D^{14} 1,5128. Spezifische Wärme 0,3535. Die Löslichkeit in Wasser wächst stark mit steigender Temperatur. 1 *l* Wasser löst bei

0°	12°	20°	40°	62°	80°	102°
19,47	29,20	39,92	69,91	114,16	168,15	291,16

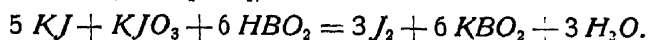
Teile Borsäure (DITTE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **85**, 1069 [1877]). Doch sind diese Zahlen zweifellos zu niedrig. Borsäure ist in Salzsäure und anderen Mineralsäuren weniger löslich als in Wasser. Oft wird fälschlich das Gegenteil behauptet. In Salzlösungen (KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4) erhöht sich die Löslichkeit. 100 Tl. Glycerin nehmen bei 0° etwa 20 Tl., bei 50° etwa 44 Tl., bei 100° etwa 73 Tl. Borsäure auf. Auch in vielen anderen organischen Solvenzien, wie Äther, ätherischen Ölen, verdünntem Aceton, ist sie löslich. Sie ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, u. zw. bei vermindertem Druck schon unterhalb 60°, bei gewöhnlichem Druck oberhalb dieser Temperatur. Das schließt nicht aus, daß bei hoher Temperatur der Wasserdampf Meta- und Pyroborsäure mit sich führt (R. NASINI, *Atti Rendiconti Accad. dei Lincei* [3] **3**, 247 [1926]). Die Flüchtigkeit ist in alkoholischer und methylalkoholischer Lösung erheblich größer als in wässeriger, weil die Säure hierbei zum Teil in Form von Estern übergeht. Wichtig für die Analyse ist die grüne Färbung, die sie der Flamme erteilt. Sie und ihre Salze färben besonders auf Zusatz von Salzsäure Curcumapapier rotbraun. Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Die wässerige Lösung reagiert nur schwach auf Lackmus. Trotzdem sie eine schwächere Säure als Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ist, vermag sie in *konz.* heißer Lösung manche Sulfide zu lösen und die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle zu zerlegen, da die größere Flüchtigkeit dieser an sich stärkeren Säuren ihre Austreibung begünstigt.

Unter 50° verliert Borsäure kein Wasser, beträchtlich schon bei 70°, bei etwa 150° entsteht Metaborsäure, HBO_2, bei andauerndem Erhitzen auf 140° oder auf 160° im trockenen Luftstrom Pyro(Tetra)borsäure, bei stärkstem Glühen Borsäureanhydrid, B_2O_3. Die Fähigkeit, kondensierte Säuren, welche als Di-, Tri- und Tetraborsäure unterschieden werden, zu bilden, ist in hohem Grade für die Verbindung charakteristisch, ebenso die Neigung, sich mit fremden Molekülen zu komplexen Verbindungen zu vereinigen, wie mit Phosphor-, Arsen-, Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure, ferner mit Essig-, Citronen-, Wein- und Salicylsäure.

Borsäure hat schwache desinfizierende Kraft, ohne merklich ätzende Eigenschaften zu besitzen. Ihre Fähigkeit, die Vermehrung der Spaltpilze und ihrer giftigen Stoffwechselprodukte zu unterdrücken, ist aber sehr beträchtlich. Der tierische Organismus vermag sie nicht zu assimilieren (H. JAY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **121**, 896 [1895]); doch schädigt länger fortgesetzter Genuß der Säure wie ihres Natriumsalzes im allgemeinen die Gesundheit nicht (O. LIEBREICH, *Ztschr. öffentl. Chem.* **5**, 492 [1899], Vierteljahrszeitschr. f. ges. Med. und öffentl. Sanitätsw. **19**, 83 [1900]). Diese Tatsache ist aber nicht unwidersprochen geblieben.

Analyse Borsaure kann nicht mit Phenolphthalein durch starke Basen titriert werden, da die Acidität dieses Indicators erheblich im Vergleich zu der der Borsaure ist, so daß kein scharfer Umschlag eintritt Dagegen wird die Titration möglich, wenn ein großer Überschuß von Glycerin, Mannit oder anderen mehrwertigen Alkoholen zugesetzt wird, da hierbei starkere komplexe Sauren entstehen (M. HONIG und G SPITZ, *Ztschr. angew Chem.* **9**, 549 [1896])

Man wagt 0,2–1 *g* Borsaure genau ab, löst sie in etwa 50 cm^3 ausgekochtem Wasser, setzt 50 cm^3 neutrales Glycerin und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit kohlensaurefreier Natronlauge oder mit Barytwasser bis zur Rotfarbung Dann setzt man noch 10 cm^3 Glycerin hinzu, titriert wieder auf Rot und wiederholt die Prozedur, bis auf erneuten Zusatz von Glycerin die Farbe nicht mehr schwindet 1 *Mol.* H_3BO_3 entspricht 1 *Mol NaOH.* Eine jodometrische Titrationsmethode schlagt L C. JONES vor (*Ztschr. anorgan. Chem.* **21**, 169 [1899], cf. A STOCK, *Compt rend Acad Sciences* **130**, 516 [1900])

$$5\,KJ + KJO_3 + 6\,HBO_2 = 3\,J_2 + 6\,KBO_2 + 3\,H_2O.$$

Sie verlauft bei Gegenwart von Mannit quantitativ

Raffinierte Saure soll nur geringe Mengen von Sulfaten, Chloriden, unloslichen Bestandteilen und nur Spuren von Eisenoxyd enthalten Man uberzeugt sich von der Reinheit, indem man 5 *g* in heißem Wasser lost, filtriert und den unloslichen Ruckstand bestimmt Das Filtrat wird mit Salpetersaure angesauert und zur Halfte mit Silbernitrat auf Chlor, zur anderen Halfte mit Bariumnitrat auf Schwefelsaure gepruft Der Eisengehalt wird colorimetrisch ermittelt Die raffinierte Saure ist jetzt mindestens 99%ig

Die Rohborsaure enthalt 10–20% Verunreinigungen (Wasser, Schwefel- und Kieselsaure, Sulfate von Ammonium, Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium, Aluminium sowie Salmiak u s w). Da diese mit Ausnahme von Schwefelsaure und etwas Salmiak in absolutem Alkohol unlöslich sind, so pflegt man haufig das hygroskopische Wasser und den in Alkohol unlöslichen Ruckstand zu bestimmen (ZSCHIMMER, *Chem.-Ztg.* **25**, 67 [1901], s auch L A CONGDON und J M ROSSO, *Chem. News* **129**, 219 [1924], *Lunge-Berl* **2**, 968)

Anwendung. Ein großer Teil der technischen Borsäure dient zur Herstellung von Borax und weiterhin anderen borsauren Salzen. Die Hauptmenge wird von den Emaillierwerken verbraucht Weitere Mengen dienen zum Konservieren von Nahrungsmitteln, Fleisch, Seefischen u. s. w., in Amerika z B. etwa 1000 *t* pro Jahr. In Deutschland ist diese Verwendungsart untersagt. In der Medizin wird die Verbindung als Streupulver fur Wundflächen, für Verbandstoffe, gegen übermäßige Schweißabsonderung benutzt, in der Kerzenindustrie zum Steifen der Dochte, zur Herstellung von GUIGNETS Grun und den Borultramarinen (J. HOFFMANN, *Chem.-Ztg.* **34**, 821 [1910]), in der Gerberei zum Vorbereiten der Häute.

Mit Hilfe von Borsäure werden zahlreiche Therapeutica hergestellt. Erwähnt sei Bordisalicylsäure (A. FOLSING, *D R P* 288 338) und ihr Silbersalz (O. F. SCHULZ und P. JOERRENS, *D R P.* 388 669) sowie das Cholinsalz der Borsäure (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg, *D. R P* 290 740). In der organischen Chemie benutzt man Borsäure als Kondensationsmittel, z. B. zur Darstellung von Acrolein (s. d.) aus Glycerin, von Oxyanthrachinon (*Bayer, D. R. P.* 74562, 164 727), Oxynaphthacenchinon (CH. DEICHLER und CHR WEIZMANN, *B* **36**, 547 [1903]) u. a m, wobei Borsaureester als Zwischenprodukte auftreten (O DIMROTH und F FAUST, *B.* **54**, 3020 [1921]) Auch auf die Gewinnung von Borsäurebornylestern aus Pinen (L SCHMIDT, *D R P* 401 870) sei hingewiesen Darstellung von Borsaureestern s. G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **52**, 479 [1911], ihre Verwendung als Antiklopfmittel in Motorbetriebsstoffen *I G, E P* 252 018 [1926] Über die Herstellung von Phosphoren mit Hilfe von Borsäure s E. TIEDE, *B.* **53**, 2214 [1920], TIEDE und WULFF, *B* **55**, 588 [1921], R. TOMASCHEK, *Ann Physik* [4] **67**, 612 [1922], TIEDE und RAGOSS, *B* **56**, 655 [1923], DE HAEN, *D R P.* 403 130 Verwendung von Borsäure in Selentonbadern MIMOSA AKT GES, *D. R P* 337 869.

Metaborsaure, $OB(OH)$, entsteht, wenn man Borsaure bei 100° trocknet oder Orthoborsaure mit Wasserdampfen bei 150° verfluchtigt Sie ist auch uber 100° noch beständig, verwandelt sich aber bei 200° in eine flussig-viscose Masse Mit Wasser geht sie sofort in gewohnliche Borsaure uber

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd, B_2O_3, entsteht beim Gluhen von Borsaure. Es ist eine sehr sprode, glasartige, hygroskopische Masse, die bei etwa 1300° schmilzt und nach dem Erkalten zahlreiche Risse zeigt, längs deren eine selbst bei Tageslicht bemerkbare lebhafte Lichtentwicklung zu beobachten ist (DUMAS, *Ann Chim.*

32, 335 [1826]). Gießt man die geschmolzene Substanz auf eine kalte Metallplatte, so erhalt man eine glasartige Platte, die auf der Unterseite stark gehärtet ist und sich gegen polarisiertes Licht wie Glas verhalt. Das Anhydrid erhöht den Brechungsindex von Alkalisilicatgläsern bis zu einem Maximum, erniedrigt ihn dann aber bei weiterem Zusatz Es färbt die Bunsenflamme grün.

Das Oxyd ist sehr feuerbeständig. Es verdampft erst bei etwa 1500°, leitet die Elektrizitat nicht und lost sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Eine Mischung von 100 Tl. Anhydrid und 150 Tl. Wasser gerat ins Sieden. In der Glühhitze treibt es fluchtige Säuren aus, Kohlensäure und Salpetersaure völlig, Schwefelsäure unvollkommen In neuerer Zeit ist es zum Aufschließen der Silicate empfohlen worden. Es reagiert mit sehr vielen Metalloxyden, mit denen es zum Teil sehr charakteristisch gefärbte Gläser bildet (W. GUERTLER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **40**, 225, 337 [1904]) Durch Kohle wird es selbst bei Weißglut nicht reduziert, Stickstoff, Wasserstoff, Chlor und Brom geben entsprechende Borverbindungen; Kalium, Natrium, Magnesium und Aluminium reduzieren es, letzteres unter Feuererscheinung.

Borax, Natriumtetraborat, $Na_2B_4O_7$, enthalt 10 oder 5 *Mol* Krystallwasser. Die erste Form, der gewöhnliche oder prismatische Borax, krystallisiert aus Lösungen von 20—22° *Bé,* die man auf 27° abkühlen laßt. Die zweite, der oktaedrische Borax, auch Juwelierborax genannt, krystallisiert aus heißen *konz.* Losungen bis zu einer Temperatur von 56° aus

Nachdem für die Boraxindustrie die Verarbeitung von natürlich vorkommendem Borax (Tinkal) keine Rolle mehr spielt und auch die Umsetzung von Borsaure mit Soda für deutsche Verhaltnisse kalkulatorisch nicht tragbar ist, kommen als Rohstoffe, wie bereits S. 544 erwahnt, nur die Calcium- bzw. Calciumnatriumborate Pandermit, Colemanit und Boronatroncalcit (Borkalk) sowie in untergeordneten Mengen das Magnesiumborat Boracit in Betracht

Vorkommen und Aufarbeitung von naturlichem Borax, der in Tibet, wo er Tinkal genannt wird, und in Californien gefunden wird

Uber die Art seiner Gewinnung in Tibet ist wenig bekannt Er kam in kleinen 6seitigen, mehr oder weniger abgeplatteten Krystallen in den Handel, die bisweilen farblos, meist aber gelblich und grunlich gefarbt und mit einer erdig-fettigen Substanz, die seifenahnlich roch, uberzogen waren An Verunreinigungen enthielt er außer etwas Kochsalz Natrium- und Calciumsulfat, haufig bis 20% unlosliche Bestandteile Er wurde zumeist in Holland und Frankreich raffiniert Jetzt hat er keine nennenswerte Handelsbedeutung mehr Wichtiger ist das Vorkommen von Borax in Californien und und im westlichen Nevada Etwa 400 Meilen von San Francisco entfernt befindet sich der californische Boraxsee (Clear-Lake) in oder Gegend, 1874 von A ROBOTTON besucht und naher beschrieben In der Mitte des Sees liegt eine etwa 8 *km* lange Sandbank, deren Rand aus Soda besteht, wahrend ihr großerer Teil (100 *ha*) mit rohem Borax von 8—60 *cm* Machtigkeit bedeckt ist Dieser erneuert sich an der Oberflache etwa alle 3 Jahre Die Efflorescenzen werden in Zwischenraumen von 3—4 Jahren in große Haufen zusammengelegt und in nahe Fabriken abgefahren Man laugt sie mit heißem Wasser aus und laßt sie krystallisieren Je nach der Temperatur erhalt man oktaedrischen oder prismatischen Borax als ersten Anschuß Ferner liefert das Wasser des Sees aus 130 *kg* etwa 1 *kg* krystallisierten Borax Der Rohborax enthalt etwa 1,4% unlosliche Substanzen, 1,2% Natriumphosphat und Spuren von Natriumsulfat und Kochsalz

Zur Raffinierung des Tinkals ubergießt man ihn mit Kalkmilch, welche etwa 1% Kalkhydrat vom Gewicht des Rohprodukts enthalt, mischt gut durch, lost in siedendem Wasser und laßt die Flussigkeit sich klaren Die fettigen Substanzen werden hierdurch in unlosliche Kalkseife ubergefuhrt Die klare Losung wird abgezogen und mit etwa 2% Calciumchloridlauge vermischt, um durch den entstehenden Niederschlag von Calciumborat die letzten Reste der Kalkseife niederzuschlagen Dann dampft man auf 18—20° *Bé* ab und laßt in mit Blei ausgekleideten Krystallisationsgefaßen recht langsam erkalten (SCHEUER, *Ztschr angew Chem* 5, 247 [1892]) Bei californischem Borax ist die Reinigung mit Kalk nicht notig Er wird in ublicher Weise umkrystallisiert (s u)

Von besonderer Bedeutung, namentlich für Amerika, ist die Verarbeitung der salzhaltigen Wasser verschiedener californischer Binnenseen geworden, aus denen in der Hauptsache Kaliumchlorid und Borax gewonnen werden kann. Diese Salzseen finden sich bei Searles, Deep Springs Valley in Kalifornien und bei Rhodes Marsh in Nevada Sie enthalten eine *konz.* Salzsole und krystallisierte Salze Die Sole von Searles Lakes (*D* 1,2896) enthält 7,27% KCl, 11,53% $NaCl$, 8,88% Na_2SO_4, 5,36% Na_2CO_3 und 0,7% $Na_2B_4O_7$ Sie dient zur Gewinnung von KCl und Borax.

Das zuerst in den Handel gelangende Kaliumchlorid der AMERICAN TRONA CORP ET LEARLES LAKE enthielt auch tatsächlich etwa 20% Borax und richtete als Düngemittel erheblichen Schaden an. Eine weitgehende Trennung wird durch sehr schnelles Abkuhlen der Sole erreicht. Man erhält dann eine Lauge mit einem Gehalt von 9,82% *KCl* und 1,09% Borax. Sie wird durch Eindampfen konzentriert und reichert sich weiter an diesen Salzen an (22,33% *KCl* und 3,50% Borax). Beim Abkühlen fallen sie zusammen aus und werden abgeschleudert, bevor die anderen Salze auskrystallisieren. Durch vorsichtige Behandlung mit Dampf wird schließlich der Borax von dem schwerer loslichen Kaliumchlorid getrennt (G B. BURNHAM, *A. P.* 1370 278; C E. DOLBEAR, *A. P.* 1382 825; P. STEVENSON, *A. P.* 1415 205; L. A. PALMER, *Chem. metallurg. Engin* **26**, 1034 [1922]; W. H ROSS und W. HAZERN, ebenda **27**, 167 [1922].

Herstellung aus Borsäure. Bis Ende der Siebzigerjahre wurde Borax in Europa ausschließlich aus der Säure erhalten. Noch 1892 betrug die Menge der auf diesem Wege erhaltenen Ware mehr als die nach allen anderen Verfahren zusammengenommen. Die Fabrikation ist die denkbar einfachste. Man löst die nötige Soda in kochender Mutterlauge und trägt nun äquivalente Mengen von Borsäure portionsweise in die Lauge ein. Die erhaltene Boraxlösung wird, wie weiter unten beschrieben, gereinigt und zur Krystallisation gebracht.

Mit der aus Boronatrocalcit, Colemanit und Staßfurtit hergestellten Borsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, direkt raffinierten Borax herzustellen. Die toskanische Säure wird dagegen zweckmäßig erst auf Rohborax verarbeitet, der dann unter Zusatz von Soda umkrystallisiert wird.

Aufarbeitung von Pandermit, Colemanit und Boronatrocalcit (Borkalk). Für den technischen Fabrikationsgang ist es im allgemeinen gleichgültig, welcher von den genannten Rohstoffen für die Herstellung von Borax verwendet werden soll; stets erfolgt der Aufschluß durch Kochen der Bormineralien mit einer Soda und Natriumbicarbonat enthaltenden Lauge. Zu beachten ist allerdings, daß Borkalk sich leichter und vollstandiger aufschließt, bereits einen Teil fertig gebildeten Natriumborats enthält, sowie infolge seines geringeren Kalkgehalts weniger Kohlensäure zur Bindung desselben benötigt und auch weniger Rückstandschlamm ergibt. Borkalk ist daher der gegebene Rohstoff für die Boraxfabrikation, wenngleich auch die anderen Bormineralien ohne weiteres entsprechend verarbeitet werden können Allerdings muß z B. Pandermit stets 2mal mit Sodalauge behandelt werden, gleichgultig ob man in offenen Gefaßen oder im Autoklaven unter Druck aufschließt

Fur die Berechnung des Ansatzes ist die Zusammensetzung des Rohstoffes maßgebend, von welcher einige Gesamtanalysen angegeben seien

	Borkalk in Prozenten		Pandermit in Prozenten		Colemanit in Prozenten	
H_2O	29,95	23,77	17,70	17,19	4,52	5,97
Sand	2,46	4,00	1,69	2,68	9,97	10,50
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,22	0,30	0,30	0,35	0,45	0,80
CaO	14,65	15,40	31,50	31,10	29,40	28,95
MgO	0,49	0,86	0,43	0,65	3,55	4,21
Na_2O	8,50	9,19	–	–	–	-
SO_3	1,84	1,65	1,34	1,96	6,16	5,61
CO_2	0,05	0,05	0,25	0,10	–	3,64
Cl	2,22	2,62	–	–	–	–
B_2O_3	40,12	42,75	46,79	45,97	42,49	40,32
	100,50	100,59	100,00	100,00	100,00	100,00
Ab O_2 fur Cl_2	0,50	0,59				
H_3BO_3	71,11	75,77	82,93	81,48	75,47	71,61
$Na_2B_4O_7 \cdot 10$ aq	109,57	116,75	127,78	125,54	116,37	110,42

Da es sich stets um basische Borate handelt, muß zur Bindung des Kalkes und der anderen Basen mehr Kohlensäure zugeführt werden als in der zur Überführung der Borsäure in Borax notwendigen Sodamenge enthalten ist. Man verwendet deshalb ein Gemisch von Soda und Natriumbicarbonat, dessen notwendige Menge und Zusammensetzung für 100 *kg* Rohstoff sich rechnungsmäßig auf Grund der Analyse durch folgende Gleichungen ermitteln laßt, in denen bedeutet

$$a = \%\ B_2O_3,\ b = \%\ CaO,\ c = \%\ Na_2O$$

$$\text{Soda} = \frac{106}{280}\left(4a-5b\right)-\frac{106}{31}c,\ \text{Bicarbonat} = \frac{168}{280}\left(5b-2a\right)+\frac{168}{62}c$$

Es muß noch bemerkt werden, daß für c natürlich nicht die Angabe der Gesamtanalyse zu verwerten ist, sondern nur das auf Grund der Formel des Borkalks an B_2O_3 gebundene Na_2O in Frage kommt Ferner ist der Gehalt der Rohstoffe an anderen Säuren und Basen zu berucksichtigen und das Resultat dementsprechend richtigzustellen. Von der so ermittelten Sodamenge ist noch diejenige in Abzug zu bringen, die in der gewöhnlich vorgelegten Mutterlauge enthalten ist, wobei allerdings zu berücksichtigen bleibt, daß zwecks guter Boraxkrystallisation ein bestimmter Sodaüberschuß vorhanden sein muß. Die vorgelegte Mutterlauge wird meist noch mit Waschwässern verdünnt, um keine allzu konzentrierten Aufschlußlaugen entstehen zu lassen.

Die Ansatzmengen richten sich in der Hauptsache nach der Größe der zur Verfügung stehenden Krystallisationsgefäße, man verarbeitet gewohnlich in einer Charge 3000—5000 *kg* Rohstoff. Der Aufschluß kann in offenen Rührwerksgefaßen, schneller und besser jedoch im Autoklaven unter Druck erfolgen Die Bormineralien sind vorher, wie bereits unter Borsaure erwähnt, fein zu vermahlen, nur bei Borkalk kann man zum großten Teil davon absehen.

Die Arbeitsweise geht im allgemeinen so vor sich, daß man in dem Reaktionsgefäß eine entsprechende Menge Mutterlauge vorlegt, sie ev. mit dünnem Waschwasser oder Wasser verdunnt und unter kraftigem Ruhren und Einleiten von Dampf die berechneten Mengen Rohstoff, Soda und Bicarbonat einträgt Für den Aufschluß besonders geeignet sind große, etwa 10—12 m^3 fassende Autoklaven mit Heizmantel, sehr kraftigem Ruhrwerk und eingebauten Strombrechern. Bei einer Temperatur von etwa 120—140°, entsprechend einem Dampfdruck von 1—3 *Atm*, ist der Aufschluß in etwa 3^h beendet In einer möglichst großen Rahmenfilterpresse mit absoluter Auslaugung wird nunmehr die Lauge vom Rückstandschlamm getrennt, der mit dünner Lauge und heißem Wasser systematisch ausgewaschen werden muß, er soll nachher nicht mehr als hochstens 1% B_2O_3 enthalten. Nur bei der Verarbeitung von Pandermit laßt sich der Borsauregehalt trotz Druckaufschlusses und großen Sodaüberschusses nicht unter 5—7% B_2O_3 herabdrücken. Dieser Schlamm muß deshalb ein zweites Mal mit sodahaltiger Mutterlauge behandelt werden und kann dann ebenfalls bis auf den obengenannten geringen Borsäuregehalt aufgeschlossen werden

Aus der konzentrierten, von der Filterpresse ablaufenden Lauge wurde früher durch rasche Abkuhlung in großen offenen und flachen Kästen Rohborax hergestellt, der durch eine zweite Krystallisation „raffiniert" werden mußte Bei richtiger Arbeitsweise gelingt es aber, sofort in der ersten Krystallisation reine und verkaufsfähige Ware zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Filterlauge in entsprechend große, zweckmaßig mit Ruhrwerk und Heizschlange versehene Hochbehalter gepumpt, um hier für den Krystallisationsprozeß „eingestellt" zu werden. Da man absichtlich wegen der leichteren Arbeitsweise etwas konzentrierter aufschließt, muß zunächst die Lauge durch Zusatz dünner Waschwässer auf die richtige Konzentration gebracht werden, um die Krystallisation von oktaedrischem Borax zu verhindern, was einen Verlust bedeuten wurde, da dieser nur 30,83% H_2O enthält gegenüber einem Wassergehalt des Borax von 46,07% Man stellt zunächst unabhängig von der durch die Begleitsalze (Glaubersalz) beeinflußten Dichte auf einen Boraxgehalt

von etwa 380—400 *kg* je 1 m^3 ein und entfärbt gleichzeitig die Lauge durch Zusatz einer Lösung von Natriumhypochlorit, das durch Digerieren von Chlorkalk mit Sodalösung hergestellt wird, auch Calciumpermanganat ist hierfür geeignet. Dabei werden Spuren organischer Substanzen und Eisen beseitigt. Die Lauge soll ferner kein Natriummetaborat enthalten, welches durch Zusatz borsäurehaltiger Lauge leicht in Borax überführt werden kann. Da Metaborat einen Gehalt von 50,35% B_2O_3 besitzt, Borax aber nur einen solchen von 36,64% hat, würde die Krystallisation des ersteren ebenfalls Verluste verursachen. Zu beachten ist ferner, daß Borax am schönsten krystallisiert, wenn die Lauge etwas überschüssige Soda enthält, zweckmäßig etwa 2—4% vom Boraxgehalt. Fehlt es an Soda, so entstehen schwer krystallisierbare Laugen; ein Überschuß dagegen führt wiederum leicht zur Bildung von Natriummetaborat. Auch hat es sich gezeigt, daß gewisse Borkalkarten Kieselsäure enthalten, die durch die Soda gelöst wird und sich dann in sehr feiner Form auf die Boraxtrauben in den Krystallisationskästen setzt. Um diese Kieselsäure unschädlich zu machen, wird sie im alkalischen Aufschluß durch Zugabe von schwefelsaurer Tonerde (etwa 1%) entfernt, die man am Schluß der Umsetzung zugibt, wenn der Sodaüberschuß nur noch etwa 25—30 *g* in 1 *l* beträgt.

Die so eingestellte und gereinigte „Feinlauge“ wird nun nach dem Klären oder nach Filtration, zweckmäßig durch ein Niederdruckfilter, in die „Feinkästen“ abgelassen. Diese sind wesentlich größer als die zur Krystallisation von Rohborax dienenden Kästen und fassen gewöhnlich 8—10 m^3. Sie werden an einem ruhigen, von Erschütterung freien Orte gut wärmeisoliert aufgestellt. Die Feinlauge, die je nach der Menge der Begleitsalze eine Dichte von 22 bis etwa 26° *Bé* zeigt, wird schnell eingelassen, und die Kästen werden nach der Füllung sofort mit Holzbohlen abgedeckt. Die Abkühlung erfolgt verhältnismäßig langsam; sie dauert je nach Jahreszeit und Witterung etwa 14 Tage. Man muß die Lauge vor Beginn der Krystallisation von Glaubersalz abziehen, die bei stark mit diesem angereicherten Lösungen unterhalb 30° eintreten kann, während die Krystallisation von Borax bei diesen Temperaturen praktisch nahezu beendet ist. Während die Bodenkrystalle gewöhnlich unrein sind und nochmals umgelöst werden müssen, können, sofern man zuvor nur auf richtige Vorbehandlung der Lauge geachtet hat, die an den Eisenstreifen und den Wandungen abgeschiedenen Krystalle als durchaus reine Handelsware angesprochen werden. Die Krystallschichten werden mit Wasser abgebraust, mit Schwämmen getrocknet und losgebrochen. Der an der Unterseite der Krystallplatten ev. anhaftende Schmutz und Grieß wird mechanisch entfernt, die Platten grob zerkleinert und bei niedriger Temperatur getrocknet. Man erhält nach dieser Arbeitsweise bereits in der ersten Krystallisation durchaus reinen sog. „raffinierten“ Borax.

Die Umlösung der unreinen Bodenkrystalle ebenso wie die von Rohborax erfolgt in reinem Wasser oder reinen Mutterlaugen zu einer Feinlauge von etwa 28° bis 30° *Bé*, die wiederum mit Hypochlorit gereinigt und nach Filtration in die Feinkästen, wie vorbeschrieben, abgelassen wird.

Nach einem jetzt in der Technik vielfach angewendeten Verfahren, der Krystallisation in Bewegung, erhält man aus den Roh- bzw. Feinlaugen fast chemisch reine Boraxkrystalle.

Das Prinzip dieser Arbeitsweise (s. auch Krystallisation) beruht im wesentlichen darauf, die Krystallisationslauge in einer für jeden Stoff bestimmten Konzentration, nur wenige Grade über den Krystallisationspunkt erwärmt, durch feststehende oder in Schaukelbewegung versetzte Pfannen zu leiten, in denen dann der größte Teil des reinen gelösten Stoffes auskrystallisiert, während die verunreinigenden fremden Salze mit der abfließenden Lauge abgeführt werden. Im vorliegenden Falle wird die starke Rohlauge mit einem Teil der von den Rinnen abfließenden verdünnten Laugen auf die durch Erfahrung ermittelte günstige Konzentration eingestellt und durch etwa 12—15 *m* lange, 1,5 *m* breite und 30 *cm* hohe flache Pfannen geleitet, in welchen nach mehreren Tagen eine zusammenhängende, durchschnittlich 20 *cm* starke, von dicht nebeneinander gewachsenen Krystallen gebildete Schicht gewonnen wird. Diese wird nach dem Abziehen der überstehenden Lauge mit Schwämmen abgetrocknet, herausgeschlagen und nach dem vollständigen Abtrocknen weiter zerkleinert. Die Krystalle sind fast chemisch rein und lösen sich im Wasser vollkommen klar auf, während die Lösung von

im Kasten krystallisiertem Borax stets etwas getrübt ist. Die abfließenden Laugen werden systematisch ausgeschaltet und auf Boraxgrieß weiterverarbeitet.

Neuerdings verzichtet man vielfach auf große Krystalle und bevorzugt den sog. Boraxgrieß, ein kleinkrystallinisches Produkt, das durch gestörte Krystallisation erzeugt wird. Die Feinlauge muß zu diesem Zwecke etwas mehr als oben ausgeführt verdünnt werden, da sonst ein zu feines Salz ausfallen würde. Nach entsprechender Reinigung wird sie in mit Mantel- und Bodenkühlung ausgerüsteten Rührwerken kaltgerührt. Der ausgefallene Grieß wird auf Nutschen filtriert und mit Wasser ausgedeckt, in Zentrifugen geschleudert und hierauf getrocknet. Außerordentlich bewährt hat sich hierfür der Schnelltrockner nach BÜHLER, der das Salz mit der nach Temperatur und Menge genau regelbaren Trockenluft verbläst (vgl. Trockenapparate).

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen, in denen sich das Glaubersalz je nach dem SO_3-Gehalt der Rohstoffe mehr oder weniger schnell anreichert, ist für die Erzielung einer guten Ausbeute von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Man kann nach zwei Methoden verfahren. Am einfachsten ist es, die Laugen einzudampfen und zunächst eine gewisse Menge Rohborax, dem allerdings schon Glaubersalz beigemengt ist, auszukrystallisieren. Aus den weiter eingedampften Restlaugen scheidet sich im Winter Glaubersalz aus, das noch den größten Teil des noch in den Laugen vorhandenen Natriumborats enthält. Im Sommer kann diese Krystallisation trotz starker Eindampfung häufig nicht erzwungen werden. Man schmilzt das Glaubersalz durch gelindes Erwärmen in seinem Krystallwasser und hebert die Flüssigkeit von ungelöst bleibendem Borax und ausfallendem Thenardit ab, welches Salzgemisch durch Umkrystallisieren getrennt werden kann. Schneller kommt man aber zum Ziel, wenn man die Mutterlaugen im Vakuum einkocht, wobei sich Natriumsulfat, Kochsalz, auch Soda, als „Verdampfsalz" abscheiden, der Borax aber infolge seiner viel höheren Löslichkeit in Lösung bleibt. Aus der so von den Begleitsalzen befreiten Lauge krystallisiert beim Erkalten Rohborax, der durch Umlösen gereinigt wird.

Die Ausbeute hängt im wesentlichen von rationeller Einrichtung der Apparatur ab, da kleine Fehler bei verschiedenen Operationen große Verluste zur Folge haben können. Vermeidung aller mechanischen Verluste beim Vermahlen der Mineralien und beim Transport der Laugen, genügende Auslaugung der Rückstände und weitgehende Aufarbeitung der Endlaugen sind neben sorgfältigster Überwachung der Krystallisation die Hauptsache.

Die Herstellung von Borax aus Borkalk wird ferner eingehend von F. WITTING (*Ztschr. angew. Chem.* 1, 483 [1888]) beschrieben. Das in Kugelmühlen feinst gemahlene Mineral wird durch Waschen mit Wasser von Chloriden befreit. Dann werden 1500 *kg* mit 6000 *l* Wasser in einem großen Kessel, der ein starkes Rührwerk enthält, mit direktem Dampf erhitzt. Man fügt allmählich 800 *kg* Natriumbicarbonat und 200 *kg* Soda hinzu und kocht 3h lang. Beim Zusetzen des Natriumcarbonats tritt häufig starkes Aufwallen ein, das man durch Abstellen des Dampfes und Zusatz von kaltem Wasser bekämpfen muß. Der Brei wird dann durch Filterpressen gejagt. Die abfließende Lauge, welche 30–35° *Bé* hat, läuft direkt in die Krystallisiergefäße. In 3–4 Tagen ist der Borax an den Wänden in Krusten, am Boden als Grieß mit etwa 50% Reingehalt auskrystallisiert. Die Beimengungen bestehen aus Natriumsulfat und Kochsalz. Zweckmäßig ist es, die Krystallisation zu stören, um den Rohborax möglichst frei von Glaubersalz zu erhalten. Die Mutterlauge kann noch mehrmals zu Kochungen verwendet werden. Wenn sie zu konzentriert wird, dampft man sie ein und gewinnt noch eine weitere Menge Rohborax. Die Rückstände werden direkt in den Pressen, die mit Auslaugevorrichtung versehen sind, ausgelaugt, oder die Kuchen werden herausgenommen und mit heißem Wasser gründlich extrahiert. Die Filtrate werden eingedampft. Die Raffination dieses Rohborax geht in der oben beschriebenen Weise vor sich.

Zu erwähnen ist noch die Verarbeitung von Colemanit und Pandermit in den Raffinerien der PACIFIC COAST BORAX Co. in Bayonne (cf. Ch. G. YALE, *Chem.-Ztg.* 43, 29 [1905]). Das Rohmaterial wird fein gemahlen, in einen mit Wasser gefüllten, 100 *t* fassenden Tank geschüttet und nach Zusatz einer entsprechenden Menge Soda bis zur völligen Zersetzung gekocht. Die Flüssigkeit wird in Absetzbottiche abgezogen. Während die klare Lösung in die Krystallisiergefäße läuft, werden die Schlammmassen nach dem Zentrifugieren unter großem Druck durch eine Filterpresse getrieben. Die Preßkuchen werden fortgeworfen. Die Krystallisierbottiche bestehen aus Eisenblech. Sie sind 20 Fuß lang und je 6 Fuß breit und tief. Derartige Gefäße sind den sonst üblichen, mit Blei ausgeschlagenen Holzbottichen vorzuziehen. Denn die Bleiwandung wird häufig undicht. Leckage und fortwährende

Lotarbeit sind die Folge Quer uber die Bottiche sind 2zollige Eisenrohre gelegt, von denen 0,25 Zoll starke Drahte herabhangen An diesen, an den Seiten und am Boden der Gefaße krystallisiert der Borax aus Er wird durch Brechwalzen zerkleinert und durch Sieben in 3 Großen sortiert: 1. refined crystalls, raffinierte Krystalle, 2 refined screenings, raffinierte, ausgesiebte Krystalle; 3 granulated Borax, granulierter Borax Die letzte Qualitat wird in einem schrag stehenden Drehzylinder mit heißer Luft getrocknet und in einem Zyklonpulverisator gemahlen Der an den Drahten ausgeschiedene Borax ist rein, wahrend die an den Seiten und auf dem Boden der Gefaße ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisieren auf Handelsreinheit gebracht werden mussen[1]

Andere Verfahren zum Aufschließen der Bormineralien, besonders der Calciumborate, sind vorgeschlagen worden, dürften aber nicht zur Ausführung gelangt sein.

So ist vor allem versucht worden, das zur Herstellung von Borax nötige Natron in Form von billigem Natriumsulfat anzuwenden, indem man die Mineralien mit einer Sulfatlosung verkochte (*D R. P.* 65104) oder mit Sulfat abröstete (*D. R. P.* 223025). Eine Gruppe für sich bilden die Verfahren, die unter Anlehnung an den Ammoniaksodaprozeß das Natrium als Kochsalz in die Reaktion einführen wollen. Die Verfahren beruhen auf der Umsetzung von Ammoniumtetraborat mit Natriumchlorid zu Borax und Ammoniumchlorid; der Aufschluß selbst soll mit Ammoniak und Kohlensäure erfolgen, wobei das Ammoniak, welches aus der abfallenden Ammoniumchloridlauge mit Atzkalk in Freiheit gesetzt wird, als Träger der Kohlensäure in einem Kreisprozeß zur Wirkung kommt (*D. R. P.* 83084, 95642)[2]. Unter Anlehnung an diese Verfahren soll nach dem *D. R. P* 72012 statt Kohlensäure schweflige Säure verwendet werden und der Kalk als Calciumsulfit zur Abscheidung gelangen. Schließlich soll man aus dem Rohborat mit Ammoniumsalzen freie Borsaure isolieren können, wenn man die in geringer Menge beim Erhitzen des Borats mit Salmiaklosung entstehende Borsäure durch Krystallisation entfernt und dadurch die umkehrbare Reaktion entsprechend beeinflußt (*D. R. P.* 110421). In der Patentliteratur finden sich ferner noch Vorschlage zur Umsetzung des Calciumborats mit Kieselfluornatrium (*D. R. P.* 96196) sowie mit phosphorsaurem Natrium (*D. R. P.* 98759). Die vorherige Entfernung von Gips aus den Rohmaterialien durch Digerieren derselben mit kalter Sodalösung (*D R. P* 55112) würde die Möglichkeit bieten, von vornherein reinere Losungen zu erzielen und das die Krystallisation störende Glaubersalz weitgehend auszuschalten Neuere Verfahren (*D. R. P* 344222, 356824, 354528) versuchen, die bisher nur im laboratoriumsmaßigen Umfange durchgeführte Herstellung von Natriumdekaborat, $Na_2B_{10}O_{16}$, für den Großbetrieb auszubauen, indem die zerkleinerten Borerze in einer Lauge, welche nur die zur Bildung des Pentaborats erforderliche Menge Alkali enthält, mit Kohlensaure oder schwefliger Säure bis zur Sättigung behandelt und die erhaltenen Lösungen nach der Filtration zur Krystallisation gebracht werden. Das erhaltene Dekaborat kann durch Behandlung mit Ammoniak in Gegenwart von Kochsalz in Borax und Ammoniumchlorid überfuhrt werden. Die stufenweise Zerlegung von Borkalk unter Bildung des Dekaborats beschreibt die Firma SCHOTT & GEN, Jena (*D. R P* 375308, 398105, 407475) Behandelt man den Borkalk mit einer Borsaurelosung, so entsteht durch Anlagerung von Borsaure an das im Rohstoff enthaltene Natriumborat das borsaurereiche Natriumdekaborat, wahrend das Calciumborat unangegriffen bleibt, das nach Abtrennung mit Kohlensäure zersetzt werden kann An Stelle von Borsaure kann man auch entsprechende Mengen Schwefelsaure verwenden Wie bereits bemerkt, sind diese Vorschläge teils unausgeführt geblieben, teils muß der praktische Erfolg noch abgewartet werden[3].

---

[1] Uber die Herstellung von Borax in Amerika vgl ferner noch M DUPONT (*Journ Ind engin Chem* **2**, 500 [1910] sowie *Chem Ztrlbl* **1911**, I, 1385), B G. WOOD (*Chem metallurg Engin* **30**, 976 [1924])

[2] Vgl. dazu die eingehenden Ausfuhrungen von U SBORGI und C FRANCO in *Gazz Chim Ital* **51**, II, 1–57 [1921] und *Giorn Chim ind appl* **4**, 245 [1922]

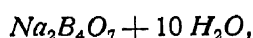
[3] Vgl die Zusammenstellung der entsprechenden Patentliteratur in *Brauer-D'Ans* Bd I–III

Oktaedrischer Borax, enthaltend 5 *Mol.* Krystallwasser, wird auf folgende Weise hergestellt. Man löst den prismatischen Borax in siedendem Wasser, bis die Lösung, heiß gemessen, 30° *Bé* (*D* 1,260) zeigt. Diese setzt man einer sehr langsamen und regelmäßigen Abkühlung aus. Bei 79° beginnt die Krystallisation des oktaedrischen Borax Sobald die Temperatur 56° erreicht hat, muß man die Mutterlauge entfernen, weil bei weiterer Abkühlung die prismatische Form anschießt

Der Rohborax enthält oft bis zu 38% Verunreinigungen (Kochsalz, Natriumsulfat, Calciumsulfat, unlösliche Bestandteile, hygroskopisches Wasser). Zur Bestimmung des Krystallwassers wird etwa 1 *g* im Platintiegel anfangs schwach, später stärker und schließlich bis zum gelinden Glühen erhitzt. Das Na_2O wird zweckmäßig nach dem Verfahren HONIG und SPITZ (*Ztschr. angew. Chem.* **9**, 549 [1896]) bestimmt.

Man löst etwa 30 *g* Salz mit ausgekochtem Wasser zu 1 *l* In 50 cm^3 der klaren Lösung titriert man mit $n/_2$-Säure mit Hilfe von Methylorange das Alkali Zu dieser Lösung, welche nunmehr alle Borsäure in freiem Zustand enthält, fügt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und 50 cm^3 Glycerin und läßt $n/_2$-Natronlauge bis zur Rotfärbung zufließen Man setzt nun so lange je 10 cm^3 Glycerin und $n/_2$-Lauge hinzu, bis erneuter Glycerinzusatz die Rotfärbung nicht mehr zum Verschwinden bringt. Jedes verbrauchte Kubikzentimeter $n/_2$-Lauge entspricht nach der Gleichung $B_2O_3 + 2\,NaOH = 2\,NaBO_2 + H_2O$ 0,0175 *g* B_2O_3. Andere Methoden s. *Lunge-Berl* 2, 969, und TREADWELL, Quantitative Analyse **1921**, S 364

Der gewöhnliche oder prismatische Borax, Boraxdekahydrat,

$$Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O,$$

bildet große, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems. Sie verwittern an trockener Luft nur oberflächlich, indem sie trübe werden. Bei 80° verlieren sie 8 *Mol.* Wasser, bei 100° langsam mehr, aber erst bei 200° das 9. *Mol* vollständig. Bei stärkerer Hitze geht auch das letzte *Mol.* H_2O weg D^{20} 1,711; D^{17} 1,694. Spezifische Wärme zwischen 19° und 50° 0,385 In Form des Dekahydrats lösen sich bei 5° 10° 30° 45° 50° 55°
1,3 1,6 3,9 8,1 10,5 14,2 *g* $Na_2B_4O_7$ in 100 *g* Wasser. Bei etwa 60° wandelt sich das Dekahydrat in das Pentahydrat um. Eine gesättigte Boraxlösung siedet bei 105°. Sie reagiert alkalisch Die kalt gesättigte Lösung absorbiert so viel Kohlensäure, wie das in ihr enthaltene Natrium zur Bildung von Na_2CO_3 beansprucht. Beim Erhitzen entweicht aber die Kohlensäure wieder, indem Borax gelöst bleibt. Ebenso absorbiert die Lösung reichlich Schwefelwasserstoff. Chlor bildet unterchlorigsaures Natrium, Salzsäure zersetzt beim Eindampfen völlig zu Kochsalz und Borsäure.

Oktaedrischer Borax, Boraxpentahydrat, $Na_2B_4O_7 + 5\,H_2O$, krystallisiert hexagonal-rhomboedrisch. *D* 1,815. Er ist oberhalb 60° bis etwa 150° stabil. Er ist härter als gewöhnlicher Borax und von glänzendem, muschelartigem Bruch In feuchter staubfreier Luft bleiben die Krystalle blank Bei Anwesenheit von Staub werden sie trübe, indem die ihnen anhaftende Lauge unter Bildung des Dekahydrats erstarrt. Bei 65° 70° 80° 90° 100° lösen sich
22 24,4 31,4 40,8 52,3 Tl $Na_2B_4O_7$ als Pentahydrat in 100 Tl Wasser

Wasserfreier Borax, $Na_2B_4O_7$, entsteht beim Erhitzen der wasserhaltigen Krystalle unter starkem Aufblähen als schwammige Masse Wenn man die Temperatur bei der Herstellung sehr allmählich von 70—90° steigert, bis der Wassergehalt von 47 auf etwa 30% herabgesetzt ist, so vermeidet man das Schmelzen der Hydrate in ihrem Krystallwasser (CHEM. FABR. LANDSHOFF & MEYER, A-G. und P. BRAND, Grünau, *D. R. P.* 241 893). Die Temperatur von 350—400° reicht zum völligen Entwässern aus Bei 878° schmilzt der Borax zu einem wasserhellen, spröden Glase (Boraxperle) zusammen, das viele Metalloxyde mit charakteristischen Färbungen zu lösen vermag (Anwendung in der qualitativen Analyse!). Bei weiterem Erhitzen verflüchtigt er sich annähernd proportional der Erhitzungsdauer und der Größe der Oberfläche D^{20} 2,371 Spezifische Wärme zwischen 16 und 98° 0,2382 Durch Wasseranziehung wird das Glas undurchsichtig. Es schmeckt zusammenziehend, etwas alkalisch.

Anwendung. Am wichtigsten ist gegenwärtig die Anwendung des Borax zur Herstellung emaillierter Gefäße für Hauswirtschaft und Industrie, u. zw. auch der billigsten Blechgeschirre fur Küche und Laboratorium, ferner zu Glasuren in der Steingut- und Fayenceindustrie, in der Glas- und Porzellanfabrikation. Einigen Glassorten, die sich vermöge ihrer großen Resistenz gegen Temperaturwechsel für Lampenzylinder, Laboratoriumsgeräte u s w. eignen, ist Borax zugesetzt, ferner dem Straß, vielen Farbgläsern, einigen optischen Gläsern. Über Borsilicatglas, Pyrexglas u. a. s R. C. SULLIVAN und W C. TAYLOR, *Journ. Ind. engin. Chem.* **7**, 1064 [1915]; W. H. CURTISS, ebenda **14**, 336 [1922]; O. LECKER *Chem.-Ztg* **46**, 469 [1922]; *Sprechsaal* **55**, 254, 349 [1922], W. E. S. TURNER, ebenda **58**, 353 [1925], s. auch A. A. KELLY und B D. JONES, *D. R P.* 399 692. Ferner dient Borax wegen seiner Fähigkeit, Metalloxyde aufzulosen, zum Löten und Schweißen von Metallen („Juwelierborax"), auch von Gußstahl. Die sog. Schweißpulver enthalten 60—80% Borax neben Blutlaugensalz und Salmiak (cf. F. PICK, *D. R. P.* 125 634) In der Gerberei dient Borax zur Vorbereitung der Häute, als Konservierungsmittel und besonders als Neutralisationsmittel in der Chromgerberei (Cl BERGER, *Rev gén. Chim. pure appl.* **16**, 133 [1913]) Ferner wird er in der Zeugdruckerei an Stelle des Kuhkots verwendet und zum Fixieren von Tonerde und Eisenoxyd, zum Schälen der rohen Seide. Er ist ein wichtiger Bestandteil der zum Konservieren von Lebensmitteln dienenden „Konservensalze". Citronen und Apfelsinen werden durch Waschen mit $2^1/_2$%iger Boraxlösung vor dem Schimmeln geschützt (W. R. BARGER und L A. HAWKINS, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 865). Große Mengen werden in der feinen Wäscherei konsumiert („Kaiserborax"). Bei seiner alkalischen Beschaffenheit verhält sich Borax ähnlich der Seife und noch mehr dem Wasserglas; doch greift er weniger als letzteres die Stoffe und die Haut an. Er macht die Stoffe weich, was besonders beim Waschen von Wollwaren hervortritt Die sog. Brillant- oder Glanzstärken, welche zur Herstellung von Glanz auf Wäsche dienen, bestehen im wesentlichen aus Reisstärke und Borax. Letzterer schmilzt unter dem Plätteisen in seinem Krystallwasser, zieht in die Fasern ein und erteilt ihnen Glanz und Steifheit.

Schließlich werden die meisten anderen Borate sowie Perborate mit Hilfe von Borax hergestellt.

Die sonstigen Natriumborate werden technisch nicht verwendet. Erwähnt sei Natriummetaborat, $NaBO_2$, das durch Eindampfen berechneter Mengen Borax oder Borsaure mit Natronlauge entsteht und trikline Krystalle bildet, die sich mit alkalischer Reaktion in Wasser losen, ferner das Salz $Na_2B_2O_4$, d i. $Na_2O \cdot B_2O_3$. Man erhält es durch Glühen von 191 Tl krystallisiertem Borax mit 53 Tl Soda. Die Verbindung lost sich unter Wärmeentwicklung in Wasser Sie bildet mit 4 *Mol.* H_2O lange Nadeln, die an der Luft rasch matt werden, mit $8 H_2O$ 6seitige, lange, trikline Krystalle. Sie schmelzen bei 75° in ihrem Krystallwasser, schwellen dann stärker auf als Borax und schmelzen schließlich zu einer dünnen Flüssigkeit. Natriumperborat s. Perborate.

Bariumborate. Bariummetaborat, $Ba(BO_2)_2 + 2 H_2O$, dargestellt aus heißer Borsäurelösung und Barytwasser, bildet 4seitige Prismen Durch Fallung von Bariumsalzen mit Boraxlösung erhält man Niederschlage wechselnder Zusammensetzung, schwer loslich in Wasser, leichter in Ammonsalzlosungen Durch Verschmelzen von Borsaure mit Baryt entstehen 6seitige Saulen der Verbindung $2 BaO$ $3 B_2O_3$ Auch BaB_4O_7 und andere Verbindungen sind nachgewiesen

Bleiborate s Bleiverbindungen

Calciumborate. Das Metaborat $Ca(BO_2)_2$ entsteht aus Calciumchlorid mit Natriummetaboratlosung Es krystallisiert in langen, feinen Nadeln oder flachen Prismen, schwer loslich in Wasser und Alkalichloridlosung, leicht in Ammonsalzlösung und warmen Mineralsauren. Beim Kochen von Kalkhydrat und Calciumcarbonat mit Boraxlösung entstehen hydratisierte Pyroborate, deren Schmelze glasig

erstarrt Boraxlosung gibt mit Calciumnitrat das Tetraborat $CaB_4O_7+H_2O$, mit Calciumchlorid je nach den Versuchsbedingungen verschieden zusammengesetzte Niederschläge. Durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit Kalk entstehen die Borate $CaO\cdot 2B_2O_3$, $CaO\ B_2O_3$, $2CaO\cdot B_2O_3$, die sich aus geschmolzenen Alkalichloriden umkrystallisieren und zum Teil sehr rein darstellen lassen Über die in der Natur vorkommenden Calciumborate Pandermit und Colemanit s. S 544. Uber die Verwendung von Calciumborat zu Glasuren s Tonwaren

Kaliumborate. Kaliumtetraborat, $K_2B_4O_7$, ist in mehreren Hydraten bekannt. Mit $4H_2O$ bildet es monokline, 6seitige Prismen, die beim Erhitzen unter Wasserabgabe anschwellen und schließlich zu einem klaren Glase schmelzen. Mit $5H_2O$ krystallisiert es hexagonal. Man stellt es dar, indem man eine heiße Pottaschelösung mit Borsäure übersättigt und dann mit Kalilauge alkalisch macht Die Lösung bräunt Curcumapapier.

Kupferborate. Wenn man Boraxlösung mit Kupfersulfat fällt, so erhält man je nach den Arbeitsbedingungen sehr verschieden zusammengesetzte Niederschlage. CuB_2O_4 entsteht, wenn man Kupferoxyd mit dem Zehnfachen der theoretischen Menge Borsäureanhydrid zusammenschmilzt. Nach kurzem Erhitzen tritt Schichtenbildung ein Durch langsames Abkühlen oder Anwärmen der unteren Schicht ruft man Krystallisation hervor. Dann behandelt man sie mit Wasser, wobei reine Krystalle ungelöst bleiben (W. GUERTLER, *Ztschr. anorgan. Chem* **40**, 253 [1904]). Blaue, doppeltbrechende Nadeln von der Härte des Korunds, *D* 3,859. Bei vorsichtigem Schmelzen und Abschrecken erhält man ein tiefdunkelgrunes, durchscheinendes, sehr hartes Glas. Cupriborate finden als keramische Farbe Anwendung, weil sie starke Hitze vertragen. Durch Abanderung der Glühtemperatur kann der Farbton modifiziert werden

Magnesiumborate. Sie finden sich in den Staßfurter Lagern in verschiedenen Formen. Orthoborat, $3MgO\cdot B_2O_3$, und Pyroborat, $2MgO\cdot B_2O_3$, sind pyrochemisch erhalten worden, das Metaborat auf nassem Wege. Das Orthoborat krystallisiert aus der $MgCl_2$-Schmelze von Borsäurehydrat in farblosen, doppeltbrechenden pyramidalen Krystallen (K. A HOFMANN und K. KOSCHELE, *B* **47**, 238 [1914]); das Metaborat, $MgO\ B_2O_3+8H_2O$, ein weißer, amorpher Niederschlag, entsteht, wenn man eine Magnesiumsalzlosung mit äquivalenter Menge Boraxlösung versetzt; man erhält $MgO\cdot 2B_2O_3+7H_2O$, wenn man heiße Borsäurelösung mit Magnesiumoxyd sättigt und die Flüssigkeit bei $60-70^0$ eindampft. Pinnoit, Kaliborit und Boracit sind natürliche Salze. Die letztgenannte, schon oben beschriebene Verbindung kann durch Zusammenschmelzen von Borsaure, Magnesiumoxyd und -chlorid mit Kochsalz künstlich erhalten werden. Die rhombischen Krystalle werden bei etwa 260^0 plotzlich regulär.

Manganborate. Sie sind in einheitlicher Form aus wässeriger Lösung nicht zu erhalten Manganometaborat, $Mn(BO_2)_2$, entsteht durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen der Komponenten in langen roten Nadeln vom *Schmelzp* 920^0. Sie sind doppeltbrechend und deutlich spaltbar Manganotetraborat, MnB_4O_7 Man trägt Mangancarbonat in geschmolzenes Borsaureanhydrid ein. Nachdem es sich unter Kohlensaureentwicklung gelost hat, entstehen 2 Schichten. Die untere, klare, kaffeebraune Schicht entglast bei vorsichtigem Erhitzen unter Ergluhen, verändert hierbei ihren Farbton ins Rotliche und zerfallt bei der Behandlung mit Wasser, indem die Krystalle vom Tetraborat ungelost bleiben. Das sog Manganoborat, das als Sikkativ dient, hat sehr wechselnde Zusammensetzung (H. ENDEMANN und J. PAISLAY, *Ztschr. angew Chem.* **16**, 175 [1903]) Zu einem einheitlichen Produkt soll man gelangen, wenn man Manganchlorür mit einer $2Na_2O\cdot B_2O_3$ entsprechenden, aus Borax und Natronlauge hergestellten Losung fällt, den Niederschlag mit wenig Wasser wäscht und, nachdem man die in Losung gegangenen Mengen von Mangan und Borsäure ermittelt hat, das nahezu trockene basische Salz mit der berechneten

Menge Borsäure und wenig Wasser mengt. Je nach dem Grade des Trocknens erhält man dann MnB_4O_7 mit 3 oder 5 *Mol.* Wasser als rosa getönte Pulver. Doch erscheint ihre Individualität zweifelhaft. Manganoorthoborat, $Mn_3(BO_3)_2$, bildet braune, durchsichtige Nadeln. S. auch Sikkative.

Nickelborate. $3 NiO \cdot B_2O_3$ bildet hellgrüne, kurze Prismen, unangreifbar durch Wasser, leicht löslich in Säuren. Man erhitzt Nickelchlorür mit einem Gemisch von Kieselfluorwasserstoffsäure und Borsäureanhydrid erst auf mäßige Temperatur, dann zum Schmelzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser behandelt. Borax gibt mit Nickelsalzlösung ein apfelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver undefinierter Zusammensetzung Beim Erhitzen schmilzt es zu einem hyazinthfarbenen Glase zusammen. Nickelborate sollen als Katalysator für die Fetthärtung Verwendung finden, s hierzu: H. SCHONFELD, *Seifensieder-Ztg.* **41**, 945 [1914], **42**, 553, 557 [1915]; *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 39 [1916]; E. ERDMANN und E. RACK, ebenda, **42**, 3; ERDMANN, ebenda, **42**, 288 [1915]; W. NORMANN, ebenda, **42**, 46, 657 [1915]; BOSSHARD und FISCHLI, *Ztschr. angew. Chem.* **28**, 365 [1915]; G. FRERICHS, *Arch. Pharmaz.* **253**, 512 [1916].

Zinkborate. Die Verbindung $Zn_3B_2O_3$ krystallisiert triklin. Vielfach sind Gemische als Zinkborat beschrieben worden.

Statistik. Die Statistik über den Handel mit Borverbindungen ist seit dem Weltkrieg sehr mangelhaft. Wir geben einige Zahlen aus den letzten Jahren, den Handel mit Borsäure und Borax betreffend, aus denen man ersieht, daß im großen und ganzen diese beiden wichtigsten Borverbindungen eine recht unbedeutende Rolle im Welthandel spielen

Deutschland Die Einfuhr betrug 1925 60 369 *dz* im Werte von 3 899 000 M, 1926 20 339 *dz* im Werte von 1 131 000 M, von Januar bis September 1927 34 186 *dz* im Werte von 1 587 000 M – Die Ausfuhr betrug 1925 14 748 *dz* im Werte von 1 209 000 M, 1926 16 960 *dz* im Werte von 1 330 000 M., von Januar bis September 1927 12 991 *dz* im Werte von 920 000 M.

Belgien. Die Einfuhr von Rohborax betrug 1925 1517 *t* im Werte von 1 746 000 Fr, 1926 1997 *t* im Werte von 3 205 000 Fr, von Borsaure 1925 158 *t* im Werte von 557 000 Fr., 1926 190 *t* im Werte von 996 000 Fr. – Die Ausfuhr von Rohborax betrug 1925 75 *t* im Werte von 224 000 M, 1926 82 *t* im Werte von 309 000 Fr, von Borsaure 1925 1 *t* im Werte von 4000 Fr, 1926 10 *t* im Werte von 55 000 Fr.

England Die „BORAX CONSOLIDATED COMPANY", London, kontrolliert den großten Teil des Handels mit Borverbindungen (*Chemische Ind* **47**, 106 [1924]) Sie fuhrte 1925 39 069 864 *kg* Borax aus Chile aus, 1926 28 030 664 *kg*.

Die Einfuhr von borhaltigen Verbindungen (einschließlich Calcium- und Magnesiumborat sowie Boracit) sowie Borax nach England betrug in long *t*

	1923	1924	1925	1926
Borax	3 194	4 330	3 885	3 041
Borhaltige Verbindungen und Praparate	16 462	17 433	19 382	14 614

Der Boraxnettoimport nach Großbritannien betrug 1921 703 long *t*, 1924 3537 long *t*, 1925 3654 long *t* und 1926 2894 long *t*

Ausfuhr von Borax aus England in cwt

	1920	1921	1922	1923
Eigenes Fabrikat	172 344	106 707	173 547	123 417
Wiederausfuhr	6 329	1 039	12 175	10 398

(*Chemische Ind* **1925**, 223, **1927**, 795, 1086)

Frankreich Angaben in *dz*

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1925	1926	1925	1926
Borsaure	860	511	15 350	183 533
Rohborax	89 303	122 889	6 842	4 832
Manganborat	106	91	15	13
Reinborax	6 468	6 285	13 769	12 943
Natriumperborat	493	684	306	1 214

(s. auch *Chemische Ind* **49**, 609).

Indien (britisch), Einfuhr von Borax und Borsäure.

	cwt 1925/26	cwt 1926/27	1000 Rupien 1925/26	1000 Rupien 1926/27
	10 525	11 307	215	199
Ausfuhr von Borax.	2 266	1 782	49	44

Italien

	Einfuhr				Ausfuhr			
	dz		1000 Lira		*dz*		1000 Lira	
	1925	1926	1925	1926	1925	1926	1925	1926
Borsäure, roh .	30	–	13	–	1 012	645	310	204
Borsäure, rein	9	39	5	21	15 795	13 751	4846	4456
Borax . .	9459	4293	2438	2438	45	51	19	26

Japan

	Einfuhr			
	1925		1926	
	1000 Picul	1000 Yen	1000 Picul	1000 Yen
Borsäure . .	11,3	336	17,2	417
Borax	67,1	953	56,7	694

Niederlande

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1925		1926		1925		1926	
	t	1000 Gld	*t*	1000 Gld	*t*	1000 Gld	*t*	1000 Gld
Borax	1055	290	1131	292	22	6	7	2

Polen. Die Einfuhr betrug 1926 in *dz* (1000 Zloty)· Bormineralien 6139 (292), Natriumborat 5763 (296), Borsäure, roh 4 (1), Borax, gereinigt 449 (88), Borsäure, gereinigt 81 (18), Alkaliperborat 1178 (432)

Rußland Fabrikationsanfang s *Chemische Ind* **49**, 314

Schweiz Borax

Einfuhr in *dz*			1000 Fr			Ausfuhr in *dz*			1000 Fr		
1925	1926	1927 1 Halbjahr	1925	1926	1927 1 Halbjahr	1925	1926	1927 1 Halbjahr	1925	1926	1927 1 Halbjahr
3160	2676	1794	196	156	94	0,04	21	0,1	0,01	1	0,02

Südafrikanische Union Einfuhr.

	1925		1926	
	1000 lbs	£	1000 lbs	£
Borsäure . .	173	3 675	159	3 442
Borax	504	11 945	609	13 618

Tschechoslowakei. Es betrug 1926 die

	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 čK	*t*	1000 čK
Borsäure, roh	21	74	0,1	0,3
Borsäure, raffiniert	6	37	29	199
Borax, roh .	2043	5180	0,1	0,3
Borax, raffiniert .	2	15	0,3	2

Türkei Einige wenige Angaben s *Chemische Ind* **1927**, 284

Vereinigte Staaten Die Produktion von Bormineralien betrug

1923	1924
136 650 s t im Werte von 3 994 790 $	116 110 s t im Werte von 3 183 910 $

Die Ausfuhr betrug

	1925		1926	
	1000 lbs	1000 $	1000 lbs	1000 $
Borsäure	766	78	1 415	126
Borax	33 888	1528	28 610	1 257

Produktion an Rohborax

	1920	1921	1922	1923	1924	1925
1000 *t*	127,1	50,1	39,1	62,7	52,1	46,1
1000 $	2794,2	1096,3	1068,0	1893,8	1599,1	1526,9

Gesamtausfuhr von Rohborax

	1920	1921	1922	1923	1924	1925
Million lbs	14,3	4,1	17,7	40,6	33,7	33,9
1000 $	1206,9	269,8	875,1	1607,4	1601,4	1528,0

(*Chemische Ind* **49**, 723, 965; **50**, 116, 538).

Literatur: GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, bearbeitet von R J MEYER Bor Berlin 1926

Brauer, G Cohn (E Graeger)

Perborate ist die Bezeichnung für borsaure Salze, welche aktiven Sauerstoff enthalten. Lange Zeit war man sich nicht klar darüber, ob die Perborate echte Persalze wie die elektrolytisch hergestellten Persulfate und Percarbonate sind oder Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte wie die Percarbonate von TANATAR (*B.* **43**, 2149 [1910]) oder das Ammoniumpersulfat von WILLSTATTER (*B.* **36**, 1828 [1903]), welches dieser aus Ammoniumsulfat und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt hat.

RIESENFELD hat (*B* **42**, 4377 [1909]) zuerst bei der Untersuchung von Percarbonaten darauf hingewiesen, daß echte Percarbonate aus neutraler Jodkaliumlösung Jod freimachen können, Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte dagegen nicht RIESENFELD und MAU (Meddelanden fran K. Vetenskapsakedemiens Nobelinstitut 2, Nr. 12) dehnten die Reaktion auf Persulfate aus und stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß echte Persalze in wässeriger Losung freiwillig, also unter Energieabnahme, in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte zerfallen, daß sie also auch ohne gleichzeitige Energiezufuhr durch Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerung in wässeriger Lösung nicht hergestellt werden konnen, sondern daß man zu ihrer Gewinnung andere Wege einschlagen musse.

F. FORSTER (*Ztschr. angew. Chem.* **34**, 354 [1921]) hat diese Untersuchungen auf die Perborate, besonders auf Natriumperborat, ausgedehnt und festgestellt, daß die Perborate keine echten Peroxysalze, sondern Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte sind, so daß dem Natriumperborat die Formel $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\, H_2O$ zukommt, u. zw. weil: 1. die Verbindung aus KJ-Lösung kein Jod freimacht, 2. bei der Entwässerung im Vakuum zur Hauptsache $NaBO_2 \cdot H_2O_2$ zurückbleibt.

LE BLANC und ZELLMANN (*Ztschr. Elektrochem* **29**, 179, 192 [1923]) haben aus Natriumsuperoxyd und Borsäureanhydrid ein Perborat hergestellt, welches die Merkmale eines echten Perborates zeigt; es enthält kein Wasser und scheidet aus neutraler Jodkaliumlosung Jod aus. Diesem Natriumperborat kommt die Formel $Na-O-O-B=O$ zu In wässeriger Lösung wandelt es sich in das Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukt um

Die Arbeiten von LE BLANC über Perborat und von RIESENFELD und MAU (*B* **44**, 3595 [1911]) uber Percarbonate und Persulfate haben die Konstitutionsfrage der Persalze geklärt, und man kann diese in 3 Gruppen einteilen.

1 Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte,
2 Persalze, die aus Superoxyd und Säureanhydrid hergestellt sind,
3. Persalze, die auf elektrochemischem Wege hergestellt sind.

Bei den beiden letzten Gruppen konnen interessante Isomerieerscheinungen auftreten, die bei den Percarbonaten schon festgestellt sind; bei den Persulfaten fehlt noch der Vertreter der Gruppe 2, bei den Perboraten der der Gruppe 3. Uber die elektrochemische Herstellung von Natriumperborat soll noch weiter unten gesprochen werden Es mag an dieser Stelle schon erwahnt werden, daß bei der kathodischen Herstellung primar Wasserstoffsuperoxyd entsteht, mithin als Persalz das Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukt, bei der anodischen Herstellung bildet sich nach den bisherigen Annahmen primär Percarbonat und dann Perborat Dieses Perborat ist aber bisher noch nicht genauer auf seine Eigenschaften gepruft worden, so daß immerhin die Moglichkeit vorliegt, daß man es mit einem Produkt der Gruppe 3 zu tun hat.

Natriumperborat, $NaBO_2 \cdot H_2O_2\ 3\, H_2O$, ist das bei weitem wichtigste Perborat, weil es ausgedehnte Anwendung in der Technik gefunden hat. Es wurde zuerst von TANATAR (*Ztschr physikal Chem* **26**, 132, **29**, 162) angeblich durch Elektrolyse einer *konz* Boraxlösung erhalten MELIKOFF und PISSARJEWSKY (*B.* **31**, 678 [1898]) erhielten zum erstenmal einwandfrei Natriumperborat aus dem Orthoborat (Borax), der aquivalenten Menge $NaOH$ und Wasserstoffsuperoxyd BRUHAT und DUBOIS (*Compt. rend Acad. Sciences* **140**, 506 [1905]) sowie CHRISTENSEN

(Danske Vidensk Selsk Forh. 1904, Nr. 6) ersetzen das Alkalihydroxyd und das Wasserstoffsuperoxyd durch Natriumperoxyd. Diese beiden Verfahren werden auch heute noch zur Hauptsache in der Technik angewendet. Die Herstellung richtet sich bei den einzelnen Fabriken nur darnach, welches Rohmaterial, ob Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd, zur Verfugung steht. Bei dem großen Interesse, welches das Natriumperborat schon kurze Zeit nach seiner Entdeckung in der Technik fand, ist es natürlich, daß sich eine große Reihe von Forschern mit ihm beschäftigten und daß eine ganze Reihe von Darstellungsmethoden durch Patente geschützt wurden. Ein großer Teil dieser Verfahren hat nur theoretisches Interesse Praktisch kommen nur folgende Verfahrengruppen in Frage:

1. Die Herstellung aus Wasserstoffsuperoxyd, in Lösungen.
2. Die Herstellung aus Natriumsuperoxyd.
3. Die Herstellung auf elektrochemischem Wege.

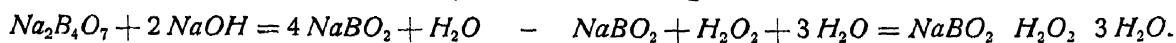
Der aktive Sauerstoff ist bei allen Verfahren der weitaus wertvollste Anteil bei der Herstellung der Perborate, und es muß daher auf eine möglichst weitgehende Ausbeute desselben bei der technischen Herstellung der größte Wert gelegt werden. Es sind daher bei der Fabrikation die Vorsichtsmaßregeln zu treffen, die beim Arbeiten mit alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösungen nötig sind. Alle katalytisch zersetzend wirkenden Verunreinigungen, wie Schwermetallsalze oder Apparaturen aus Eisen, besonders aber aus Kupfer und Messing, sind auszuschalten. Ebenso ist besonderer Wert auf die Einhaltung niedriger Temperaturen zu legen. Aus diesem Grunde arbeitet man am besten in Holz- oder Steinzeugapparaten und schaltet auch beim Filtrieren, Schleudern und Trocknen jedes Metall aus. Ebenfalls ist es unbedingt nötig, daß man mit kunstlicher Kalte arbeitet, damit man die Temperaturen während des Darstellungsprozesses auf unter $+10^0$ halten kann.

Neben der Ausbeute und dem Gehalt des Perborates an aktivem Sauerstoff ist die grobkrystalline Struktur des Salzes maßgebend für den Wert des technischen Verfahrens, da feinpulvrige oder sogar schlammig ausfallende Produkte sehr wenig haltbar sind. Man erhält ein krystallinisches Perborat am besten, wenn man dafür Sorge tragt, daß stets in alkalischer Losung gearbeitet wird, wobei sich ein Uberschuß an Natronlauge oder Soda am vorteilhaftesten erwiesen hat (v. GIRSEWALD, *D. R. P.* 204 279 und *Zus P.* 229 675).

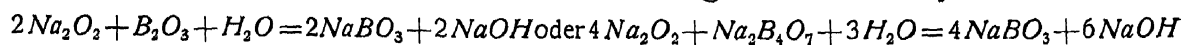
Arbeitet man nach 1 mit Wasserstoffsuperoxyd und Boraxlosungen, so erhält man am besten ein grobkrystallines Perborat unter Anlehnung an die Vorschrift von v GIRSEWALD, *D R P.* 204 279.

Man lost 105 *kg* handelsublichen granulierten Borax in 36,6 *kg* Natronlauge von 36° *Bé* und laßt unter Kuhlen vorsichtig etwa 1100 *kg* Wasserstoffsuperoxyd (3%ig) zufließen. Die Temperatur soll wahrend des Prozesses unter 10° betragen Nach einigen Stunden krystallisiert das Perborat in guten Krystallen aus, wird in mit Tuchern ausgelegten Zentrifugen geschleudert und in angewarmten Trockenkammern mit reichlicher Luftzufuhr so lange getrocknet, bis der Sauerstoffgehalt 10–10,4% aktiven Sauerstoff betragt Bei diesem Ansatz werden 145–150 *kg* Perborat erhalten, was einer Ausbeute von 93–95% entspricht

Der Prozeß geht nach folgenden Gleichungen vor sich.

$$Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH = 4\,NaBO_2 + H_2O \quad - \quad NaBO_2 + H_2O_2 + 3\,H_2O = NaBO_2\ H_2O_2\ 3\,H_2O.$$

Die umstehende Abb. 208 gibt eine schematische Darstellung einer Anlage, um Natriumperborat nach dem eben beschriebenen Verfahren herzustellen.

Nach dem Verfahren mit Natriumsuperoxyd arbeitet in der Hauptsache die *Scheideanstalt*, der eine ganze Reihe von Patenten über dieses Verfahren erteilt worden ist Bei der Verwendung von Natriumsuperoxyd wird immer Alkali im Überschuß bleiben, auch wenn man als Bortrager Borsäureanhydrid verarbeitet

$$2\,Na_2O_2 + B_2O_3 + H_2O = 2\,NaBO_3 + 2\,NaOH \text{ oder } 4\,Na_2O_2 + Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O = 4\,NaBO_3 + 6\,NaOH$$

Der Einfachheit halber ist aus diesen Gleichungen das Krystallwasser herausgelassen. Die sich bei dem Prozeß bildende Natronlauge muß unter allen Umständen

entfernt werden, da es sonst nicht möglich ist, über Natriumsuperoxyd ein verwertbares Perborat zu erhalten. Nach JAUBERT, *D. R. P.* 207 580, neutralisiert man die frei werdende Natronlauge mit Mineralsauren oder nach der *Scheideanstalt*, *D R P.* 193 722 und 218 569, mit Kohlensäure oder Alkalicarbonat. Die Verwendung von Kohlensäure hat den besonderen Vorteil, daß man ruhig einen Uberschuß anwenden kann, während man bei der Verwendung von Mineralsäuren außerordentlich vorsichtig sein muß, da jeder Überschuß die entsprechende Menge Natriumperborat zersetzt. Die *Scheideanstalt* beantragt in ihren *D R P.* 408 861 und 408 862 den Schutz dafür, daß man zweckmäßigeinen Überschuß an Kohlensäure bis zu 20% verwendet.

Abb 208 Schematische Darstellung einer Anlage zur Gewinnung von Natriumperborat
a Behalter fur Wasserstoffsuperoxyd, *b* Behalter fur Natronlauge, *c* Losebottiche fur Natriummetaborat; *d* Meßgefaße; *e* Krystallisierapparate, *f* Nutsche, *g* Zentrifuge, *h* Solekuhler, *i* Solepumpe, *k* Kondensator; *l* Kompressor, *m* Regulierung der Kaltemaschinenanlage

Eine Reihe Versuche sind durchgeführt und zum Patent angemeldet worden, die bezwecken, Natriumperborat auf dem Wege zu erhalten, daß ein Superoxyd, also Wasserstoffsuperoxyd in *konz* Lösung oder Natriumsuperoxyd, mit Borsaure oder Boraten, mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln, wie Silicaten, Phosphaten, Carbonaten u s w, zusammengeschmolzen wird Hierhin gehören die Patente der CHEMISCHEN WERKE VORM DR H BYK, Charlottenburg, u. zw *D R P* 236 881, 238 104, 238 338, 249 325, 250 331, ferner die Verfahren von DR ASCHKENASI, Berlin, *D R. P.* 316 997, 318 219, 329 845, 337 058, und die osterreichischen Anmeldungen A 1535 und A 1536, Kl 12 a Praktisches Interesse haben diese Verfahren nicht, da es kaum gelingt, ein einheitliches, haltbares Perborat zu erhalten.

Interessant sind die Arbeiten von BERGIUS, der versucht hat, Perborate herzustellen, indem er in geschmolzene Alkalihydroxyde und -borate am besten in Gegenwart von Katalysatoren unter einem Druck von etwa 50 *Atm* Sauerstoff einleitet (*D. R. P.* 232 001 und *Zus. P.* 243 948).

Erwähnt sei an dieser Stelle auch das Verfahren von DR HEMPEL, *D R P.* 274 347, der Boratlosungen mit gasformigem Wasserstoffsuperoxyd behandelt und das gebildete Perborat auf eine der bekannten Weisen isoliert. Auch die CHEM

FABRIK REISHOLZ hat im *D R. P.* 262 144 ein Verfahren zur Herstellung von Alkaliperborat aus Borsäure und Alkalisuperoxyd ohne Verwendung von Wasser als Lösungsmittel beschrieben.

In den letzten Jahren ist nun eine ganze Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden, um Perborate, insbesondere Natriumperborat, auf elektrochemischem Wege herzustellen. Man muß hier zwei Verfahrengruppen unterscheiden Einmal die Verfahren, die das Perborat anodisch herzustellen versuchen, auf der anderen Seite diejenigen, die den aktiven Sauerstoff an der Kathode bilden. Die CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER und PROF DR K. ARNDT, Charlottenburg, beschreiben im *D. R. P.* 297 223 ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Perboraten aus Boratlösungen. Sie haben festgestellt, daß man an der Anode aus gesättigten Boratlösungen, denen zur Erhöhung ihrer Leitfähigkeit größere Mengen von Carbonat zugesetzt waren, bei der Elektrolyse mit Gleichstrom schon bei Zimmertemperatur reichliche Mengen von Persalz erhält K. ARNDT und E. HANTGEN (*Ztschr. Elektrochem.* **28**, 263 [1922]) haben die Bedingungen, welche die Ausbeuten nach dem Verfahren des *D. R. P.* 297 223 beeinflussen, untersucht. Darnach soll die Stromdichte 10—20 *Amp.*, die Temperatur 14° betragen, und es wird zweckmäßig mit einer Lösung von 30 *g* Borax und 120 *g* Na_2CO_3 in 1 *l* gearbeitet. Eisen und Platin im Elektrolyten sind schädlich.

Dieses Verfahren ist von der *Scheideanstalt* weiter ausgebaut worden, und es sind ihr eine ganze Reihe Patente erteilt worden. Das *D. R. P.* 349 792 beschreibt die Erhöhung der Stromausbeute dadurch, daß mit hoher anodischer und kathodischer Stromdichte gearbeitet wird. Das *D R. P* 350 986 schützt den Zusatz von Stoffen wie z. B. Fluoriden und Perchloraten zum Elektrolyten, um das Anodenpotential zu erhöhen. Das *D. R P* 378 891 verwendet Kathoden aus solchen Metallen, die für sich oder in ihren Verbindungen auf Perborat katalytisch zersetzend wirken, aber mit einem Schutzüberzug versehen sind Das *D. R. P* 347 367 schützt den Zusatz von Chromsaure oder Salzen der Chromsäure, deren Basen nicht zersetzend auf Alkaliperboratlösungen wirken, s. a *D. R P* 424 297. Nach *D. R. P* 347 368 muß das Ansteigen eines Bicarbonatgehaltes im Elektrolyten verhindert werden, dadurch, daß dem Elektrolyten wahrend der Elektrolyse freies Alkali oder Metaborat (*D. R. P.* 347 366) zugeführt wird. Das *D. R P.* 347 602 schützt den Zusatz von Borax, das *D R P.* 348 148 von Soda als Bodenkorper. Das *D. R P.* 381 421 schützt eine Kathode fur die elektrolytische Herstellung, die nur an ihrer Eintauchstelle aus Nickel besteht oder durch Nickel geschützt ist

Die italienische SOC. BORACIFERA, Landerello, wendet zur Herstellung von Perborat gleichfalls das Verfahren von ARNDT und der *Scheideanstalt* an (*Chem.-Ztg.* **51**, 447 [1927]). Die Anoden bestehen aus Platin, die Kathoden aus Nickel. Der Elektrolyt besteht aus einer wässerigen Losung, die 23% krystallisierte Soda, 3,3% Borax, 1,5% Natriumbicarbonat und 0,05% Chromsaure sowie einige Zentigrammprozent negative Katalysatoren enthalt (wahrscheinlich gemaß *D R P* 347 602 Eiweiß, Stärke oder Turkischrotol [ARNDT, *Ztschr Elektrochem* **1922**, 270]) Soda und Borax werden wahrend der Elektrolyse in Pulverform zugegeben, und für gute Kuhlung ist Sorge zu tragen. Die Spannung betrug 10—12 *V*, und 250 *Amp.* wurden in 18^h durch das Bad geschickt Die Ausbeute betrug 40% Perborat von 99—100% (U. SBORGI und D LENZI, *Giorn. Chim ind. appl.* 8, 423) Da bei der elektrolytischen Herstellung von Perborat die Lauge dauernd zirkuliert und durch Zugabe von Borax, Soda, Atznatron, Kalk laufend ergänzt wird, so reichern sich naturgemaß die Verunreinigungen in der Lauge an, was sich in einem Sinken der Stromausbeute außert

Nach der heutigen Annahme beruht das Verfahren zur anodischen Herstellung von Natriumperborat aus Boratsodalosungen darauf, daß sich primär Percarbonat bildet, welches leicht in Soda und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Das Wasserstoffsuperoxyd lagert sich an das Metaborat an, so daß das schwerlosliche Perborat

ausfallt. Das Verfahren wird tatsächlich in großem Umfange von der *Scheideanstalt* ausgeführt. Das erhaltene Perborat ist zwar anfangs sehr wenig haltbar gewesen, aber diese Nachteile sind heute vollig überwunden.

Im Jahre 1887 hat MORITZ TRAUBE eine Arbeit veröffentlicht über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode. Es gelang ihm, nachzuweisen, daß man unter geeigneten Bedingungen die ganze Menge des kathodisch entwickelten Wasserstoffs mit dem im Elektrolyten gelösten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen kann $2H+O_2=H_2O_2$. FRANZ FISCHER und OTTO PRIESS haben diese Arbeit weitergeführt (Diss. MOLLER und BOREL, Berlin 1912), und es ist ihnen gelungen, durch Anwendung eines Sauerstoffdruckes von etwa 50 *Atm.* kathodisch Wasserstoffsuperoxyd mit einem Gehalt von 3% zu bekommen. Sie betonen aber ausdrücklich auf S. 21 dieser Arbeit, daß alkalische Lösungen unbrauchbar sind, da das gebildete Peroxyd wieder zerstört wird. HENKEL & CO., Düsseldorf, gelang es nun, die kathodische Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd auch im alkalischen Elektrolyten durchzuführen, u. zw. stellte W. MAU bei der Durchführung dieser Versuche die überraschende Tatsache fest, daß es gelingt, feste Peroxydverbindungen kathodisch in technisch verwertbarer Ausbeute bei gewöhnlichem Druck zu erzielen. Wesentlich ist nämlich bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen, daß die Reaktion bei niedriger Temperatur vor sich geht, u. zw. arbeitet man zweckmaßig bei Temperaturen unter 10°. Als Kathode benutzt man am besten Quecksilber oder irgendein amalgamiertes Metall, als Anode Bleisuperoxyd. Während der Elektrolyse leitet man gegen die Kathode Luft oder Sauerstoff ein, damit jederzeit eine genügend große Sauerstoffkonzentration vorhanden ist. Es gelingt auf diese Weise mit Ausbeuten bis zu 70% ein Natriumperborat mit 10–10,4% aktivem Sauerstoff zu erhalten. HENKEL & CO. haben dieses Verfahren in den Großbetrieb übergeführt, die Weiterarbeiten wurden durch den Krieg verhindert, sind aber in den letzten Jahren wieder aufgenommen worden. Die *D. R. P.* 431 075 und 451 344, beide von HENKEL & CO., stellen die Regeneration der bei der elektrolytischen Herstellung von Perborat verwendeten Elektrolytlösungen unter Schutz.

Ebenso wie das anodische Herstellungsverfahren weist auch das kathodische Verfahren den Nachteil auf, daß das erhaltene Natriumperborat nicht völlig frei von Katalysatoren ist, die aus dem Elektrodenmaterial stammen, so daß es wesentlich weniger haltbar ist als das auf chemischem Wege hergestellte Produkt

Während das kathodische Verfahren zur Herstellung von Natriumperborat der Firma HENKEL & CO noch nicht standig in den Großbetrieb übergefuhrt werden konnte, arbeitet die *Scheideanstalt* in Rheinfelden in sehr großem Maßstabe nach dem anodischen Verfahren. Die Installationskosten derartiger Anlagen sind wegen der großen Mengen von Platin sehr beträchtlich, der Betrieb sehr schwierig. Bei billigem Einstandspreis von Natrium durfte wahrscheinlich die Herstellung von Natriumperborat uber Natriumsuperoxyd vorzuziehen sein.

Natriumperborat ist, wie schon gesagt, das bei weitem wichtigste Persalz, das infolge seiner hervorragenden Eigenschaften als Oxydations- und Bleichmittel eine ganz außergewohnlich große Anwendung in der Technik und Kosmetik gefunden hat

$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$ bildet ein rein weißes, krystallines, haltbares Salz. Es enthält etwa 10,4% akt O und lost sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 40 Tl Wasser. Die Losung verhält sich wie reines Wasserstoffsuperoxyd, freie Borsäure und Natriumhydroxyd Die Lösungswärme betragt in H_2O bei 16,1° 11,654 *Cal.* Beim Erwärmen mit *konz* Schwefelsäure bildet sich Ozon. Die Bestimmungsmethoden sind dieselben wie bei Wasserstoffsuperoxyd Am einfachsten titriert man die angesäuerte Losung mit Kaliumpermanganat oder fuhrt die jodometrische Titrationsmethode durch. Selbst bei Gegenwart organischer Substanzen, wie Seife u s. w.,

kann man bei der Untersuchung von Waschmitteln ohne weiteres die Permanganatmethode anwenden; sie gibt auch dann hinreichend genaue Resultate.

Das Natriumperborat hat eine hervorragende Anwendung als Zusatz für Waschmittel in den selbsttätigen Sauerstoffwaschmitteln oder als Bleichmittel im Großwäschereibetrieb gefunden. Die Weltproduktion betrug 1927 mindestens 12000 *t*. Von dieser Menge sind über 95% für Wäschereizwecke, sei es als Sauerstoffwaschmittel oder als Bleichmittel, verwendet worden. Die 1916 begonnene und bis in die jüngste Zeit fortgeführte Propaganda gegen die Sauerstoffwaschmittel ist nicht imstande gewesen, deren Verbrauch einzuschränken; im Gegenteil, er ist in den letzten Jahren immer weiter gewachsen. Und in der Tat gibt es bei richtiger Anwendung und bei richtiger Zusammensetzung des Waschmittels kein idealeres und milderes Bleichmittel als es das Natriumperborat ist.

Unter den selbsttätigen Waschmitteln hat das „Persil" von HENKEL & Co. überragende Bedeutung gewonnen. Es besteht aus einem hochwertigen Seifenpulver, welchem etwa 10% Natriumperborat beigefügt werden. Alle anderen Sauerstoffwaschmittel sind ähnlich zusammengesetzt, haben aber, wie „Ozónil", „Dallix" u s.w, nur ortliche Bedeutung erlangen können.

Als Bleichmittel für technische Zwecke kommt Perborat gegenüber Wasserstoffsuperoxyd wegen seines Preises, der, auf aktiven Sauerstoff berechnet, wesentlich höher ist, nur für einzelne Spezialzwecke in Frage.

Samte und Plüsche, bestimmte Sorten feiner Seiden, zarte Spitzen aus Leinengarnen und ähnliche Sachen behandelt man mit etwa 1%igen Perboratlösungen, die als besonders mildes Bleichmittel wirken und durch ihren Boraxgehalt einen ganz besonderen Glanz auf dem Bleichgut hervorrufen. Zahlreiche Vorschriften für die Perboratbleiche sind in den Fachzeitschriften der Textilchemie erschienen, vielfache Patente sind erteilt worden; sie haben alle nur noch theoretisches Interesse, denn das ganze umfangreiche Gebiet der Materialbleiche hat sich das Wasserstoffsuperoxyd erobert

Ein weiteres kleines Absatzgebiet für Natriumperborat ist die Verwendung zu Sauerstoffbädern, bei welchen der aktive Sauerstoff des Perborates durch Hinzufugen eines Katalysators im Bade freigemacht wird. Als Katalysatoren sind eine große Zahl von Stoffen in Vorschlag gebracht worden, welche die Zersetzung des Perborates beschleunigen sollen So z B Manganoborat (SARASON, *D. R P* 185 331), kolloidales Mangansuperoxyd (SARASON, *E. P* 10066/1910), Saponin, (SARASON, *D R. P* 219378 und 226090), kolloidale Eisenverbindungen (M. ELB, *D. R. P.* 223449, 237814 und 244783), Moorbrei (L. ELKAN ERBEN, *D R P.* 224850, 226250, 230175, 235619 und 245702), getrocknetes Blut (M ELB, *D. R P* 216311 und 235462), Schwermetallsalze mit Gummi arabicum, Ameisensaure, Permanganat oder Bisulfat (DR. F BRAUNLICH, *D. R P.* 248893), Tannin (L ELKAN ERBEN, *D. R P.* 235619), Handelshamoglobin (M ELB, G m b. H, Dresden, *D. R. P.* 237814), Manganosalze bei Gegenwart von organischen Säuren (M ELB, *D R P* 244783). Auch unlosliche Pulver, wie Gips, Calciumborat u s w. sind zur vollständigen Entgasung der Bäder empfohlen worden (L ELKAN ERBEN, *D R P* 245702, *Zus P.* zu 185331) u a m Speziell uber Sauerstoffbader hat STEPHAN (*Apoth Ztg.* **27**, 726) berichtet. Er schlagt Hamatogen als Katalysator vor und als Bezeichnung fur Sauerstoffbader uberhaupt den Namen „Peroxyl"

Auch in der Kosmetik fur pharmazeutische und galenische Zwecke wird Natriumperborat in geringen Mengen verwendet. Die Mundwasserpastillen Pergenol bestehen aus Perborat, welches mit organischen Sauren gemischt ist Ferner wird Perborat zur Gewinnung loslicher Starke benutzt (STOLLE und KOPKE, *D R P.* 199753) sowie als Zusatz zu Starke beim Platten, um ein besonders glanzendes Weiß zu erzielen (Firma A HOLSTE WWE., *D R P* 231960).

Wie schon gesagt, betragt die Weltproduktion z. Z. jahrlich etwa 12000 *t* Natriumperborat mit 10% akt. *O*. Hiervon stellt Deutschland allein uber 10000 *t* her,

während sich in den Rest Frankreich, England und die Vereinigten Staaten teilen. Die Hauptproduzentin in Deutschland ist die *Scheideanstalt*, welche in ihrem Werk in Rheinfelden den größeren Teil des Bedarfs für HENKEL & Co. decken, während sich in den übrigen Bedarf 5 Fabriken teilen: Das PEROXYDWERK ERLENWEIN & HOLLER in Koln-Dellbrück, die CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER, die CHEMISCHE FABRIK COSWIG, die NITRITFABRIK in Berlin-Kopenick und die CHEMISCHEN FABRIKEN OKER & BRAUNSCHWEIG in Oker am Harz

„Perborax" $Na_2B_4O_8, 10H_2O$. Löst man ein trockenes Gemisch von Borsäure und Natriumperoxyd in Wasser, so scheidet sich allmahlich ein weißes krystallinisches Salz aus, das in seinem chemischen Verhalten viel Ahnlichkeit mit dem gewöhnlichen Perborat aufweist, aber die Zusammensetzung $Na_2B_4O_8, 10H_2O$ hat. 100 Tl. Wasser lösen aber bei 22° 7,1 Tl. Perborax, beim Umkrystallisieren aus Wasser bildet sich das gewöhnliche Perborat. Das Präparat hat keinerlei technische Verwertung gefunden (4,1% O) (JAUBERT, *Compt rend Acad Sciences* **139**, 796 [1904], ferner *D. R. P.* 193 559).

Natriumperborate mit Krystallwasserstoffperoxyd $NaBO_3, xH_2O_2$. Löst man Natriumperborat, dem man vorteilhaft vorher den größten Teil seines Krystallwassers entzogen hat, z B $NaBO_3, H_2O$ in überschüssigem *konz.* Wasserstoffperoxyd, Perhydrol mit 30% H_2O_2, so erhält man beim Konzentrieren der Losung im Vakuum oder durch Fällen mit z. B Methylakohol sauerstoffreiche Perborate, in denen das Krystallwasser des gewohnlichen Perborats durch Wasserstoffperoxyd ersetzt ist, so z. B. $NaBO_3, 4H_2O_2$ (CHEM WERKE VORM. DR. H. BYK, *D R P* 256 920). Auch das Nerobor von O NEHER & Co., Mels (Schweiz), das 22—23% Sauerstoff enthält, ist ein übertrocknetes Natriumperborat, das noch Krystallwasserstoffsuperoxyd enthält (Formel etwa $NaBO_3 \cdot H_2O_2$). Praktische Bedeutung haben aber derartige Produkte nicht erlangt.

Kaliumperborate. Die Kaliumperborate bieten wenig technisches Interesse, da der Ersatz des Natriums durch Kalium, welches, abgesehen von seinem höheren Wert, auch ein hoheres Atomgewicht besitzt, keinerlei Vorteil bietet. Gegenüber den Natriumsalzen besteht der einzige Unterschied in der bedeutend größeren Löslichkeit der Kaliumperborate in Wasser, weshalb die Abscheidung derselben aus ihren wasserigen Losungen nicht durch Krystallisieren, sondern durch Fällen mit Alkohol vorgenommen wird. Man erhalt daher auch nur dann einheitlich zusammengesetzte Perborate, wenn die Komponenten im stöchiometrischen Verhaltnis vorhanden sind. Meist fallt das Kaliumperborat als Öl aus, welches erst allmählich krystallinische Struktur annimmt Die Angaben uber die Zusammensetzung schwanken daher betrachtlich, so erhielt CHRISTENSEN (Kgl Danske Vidensk Selsk Vorh **1904**, Nr 6) je nach dem Verhältnis der Komponenten Perborate folgender Zusammensetzung. $2KBO_3, KBO_4, 5H_2O$ oder $3KBO_3, H_2O_2, 4H_2O$ und andere. Durch Einhalten ganz bestimmter Konzentrationen gelingt es jedoch, Salze der den Natriumperboraten entsprechenden Konstitution zu erhalten, so z B $2KBO_3, H_2O$ und $2KBO_3, H_2O_2$ (v GIRSEWALD und WOLOKITIN, *B.* **42**, 865 [1909]) Durch hohere H_2O_2-Konzentration gelingt es, Kaliumperborat mit noch höherem Gehalt an aktivem Sauerstoff zu isolieren, u. zw. ein Salz, welches der Formel KBO_4, H_2O entspricht. BOSSHARD und ZWICKY (*Ztschr angew Chem* **25**, 942 [1912]) bezeichnen dieses Perborat als Kaliumperoxydperborat, wahrscheinlich liegt hier aber, wie bei den sauerstoffreicheren Natriumperboraten, ein gewohnliches Perborat vor, in welchem das Krystallwasser durch Wasserstoffperoxyd ersetzt ist, KBO_3, H_2O_2

Ammoniumperborat Die Ammoniumperborate verhalten sich in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften ähnlich wie die Kaliumsalze. Das gewohnliche Perborat krystallisiert ebenfalls mit 1 *Mol.* Wasser; in konzentrierteren Losungen und mit uberschüssigem Wasserstoffperoxyd resultieren sauerstoffreichere Salze. Auch die Ammoniumsalze werden durch Fallen mit Alkohol aus ihren

wasserigen Losungen abgeschieden. Vgl. MELIKOFF und PISSARJEWSKY, *B.* **31**, 953 [1898], CONSTAM und BENNET, *Ztschr anorgan. Chem* **25**, 265; PETRENKO, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 937; TANATAR, *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 133, BRUHAT und DUBOIS, *Compt rend Acad Sciences* **140**, 506

Perborate der Erdalkalien, des Magnesiums und des Zinks. Man erhält sie als weiße, amorphe Substanzen wechselnder Zusammensetzung, wenn man Losungen von anderen Perboraten mit den entsprechenden Lösungen der betreffenden Metallsalze fällt. Je geringer die angewendeten Mengen Wasser sind, umso besser sind die Ausbeuten an aktivem Sauerstoff. Man geht daher am besten nicht von fertigem Perborat aus, sondern mischt die Komponenten desselben und fällt sofort die übersättigte Perboratlösung mit den *konz.* Lösungen der Erdalkalisalze bzw. des Magnesiums oder des Zinks Um weitere Verluste zu vermeiden, werden die ausgefällten Perborate sofort abfiltriert und, ohne auszuwaschen, getrocknet. Durch schärferes Trocknen der so erhaltenen Salze im Vakuum oder bei etwas erhöhter Temperatur geht der größte Teil des Krystallwassers fort, wodurch der Gehalt an aktivem Sauerstoff bis zu dem doppelten Betrag angereichert werden kann.

Diese amorphen Perborate werden als Sauerstoff abgebende Pulver in der Dermatologie benutzt, sowie in Mischung mit Säuren oder sauren Salzen als aktiven Sauerstoff entwickelnde Putz- und Poliermittel, speziell Zahnputzmittel (v. GIRSEWALD, *D. R. P.* 227 907).

Außer den bereits zitierten Literaturstellen vgl. *Scheideanstalt, D. R. P.* 165 278 und 165 279 (Darst. von *Zn*- und *Mg*-Perboraten aus Na_2O_2, Borsäure und den Metallsalzen), CHEM FABR. GRUNAU, LANDSHOFF & MEYER und A. BRAUER, *D. R P.* 237 096 (Darst. der unlöslichen Perborate aus H_2O_2-haltigen Metallsalzlösungen durch Fallen mit Alkalimetaborat); dieselben, *D. R P* 250 074 (Doppelperborat aus Aluminiumchlorid und Borsaure, in H_2O_2 gelost, durch Fallen mit Kalkmilch erhalten), CHEM WERKE VORM. DR. H. BYK, *D. R. P* 248 683 (z. B. Calciumperborat aus festem Natriumperborat und einer *konz.* Lösung von $CaCl_2$); CHEM. WERKE KIRCHHOFF und NEIRATH, *D R. P.* 250 341 (Zusatz von Magnesiumsalzen zu perborathaltigen Bleichflotten).

Literatur: Spezialliteratur uber Perborate v GIRSEWALD, Samml Vieweg [1914], Anorgan. Peroxyde und Persalze, Zusammenstellungen uber die Fortschritte auf dem Gebiete der Peroxyde und Persalze, sowie der betreffenden Patentschriften vgl. v GIRSEWALD, *Chemische Ind.* **31**, Nr 14–16 [1908], **33**, Nr 4 [1910], **35**, Nr 2/3 [1912], **36**, Nr. 23/24 [1913] s auch *Bräuer-D'Ans* I–III [1921–1928]

W Mau (Frhr v Girsewald)

Bordeaux B (*Geigy, I. G*), 1878 von BAUM entdeckter saurer Azofarbstoff aus α-Naphthylamin und β-Naphtholdisulfosäure R. *D R P.* 3229 (*Friedlander* 1, 377) Braunes Pulver, in Wasser und Alkohol loslich, färbt Wolle und Seide im sauren Bade mäßig echt und mäßig gleich Die Marken BA extra, BL und BLE extra (*I. G*) entsprechen Echtrot E, die Marke B extra einer Art Fuchsin.

N═══N
HO—
NaO_3S— —SO_3Na

Bordeaux DH (*Durand*), gleichfalls von BAUM entdeckt, entspricht Amaranth (*I. G*) *Ristenpart*

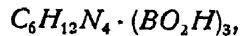
Bordeaux Base *Ciba* I und II s Cibanaphthol RP *Ristenpart*

Bordelaiser Brühe dient zur Bekampfung der Reblaus (vgl Schädlingsbekampfung) Uber die Herstellung s. Kupferverbindungen.

Borneol s Campher und Riechstoffe.

Bornyval (*Riedel*), Isovaleriansaureester des Borneols, gewonnen nach *D. R. P.* 80711, indem Borneol mit Isovaleriansaure unter Zusatz von 5–10 Tl. Schwefelsaure bei 70–80° vermischt werden Wasserhelle, aromatische Flussigkeit, leicht loslich in Alkohol und Ather, unloslich in Wasser, D_{15} 0,955, *Kp* 255–260° Der Gehalt des Handelspraparates an reinem Ester betragt 90%. Im Handel in Gelatineperlen je 0,25 *g*, viel angewendet bei nervosen Leiden an Stelle der naturlichen Baldrianpräparate *Dohrn*

Borovertin (*I G.*), Hexamethylentetramintrimetaborat,

$C_6H_{12}N_4 \cdot (BO_2H)_3$,

wird nach *D R P.* 188815 dargestellt entweder durch Verreiben der Komponenten in den entsprechenden molekularen Verhältnissen und Trocknen bei 60° oder durch allmähliches Eindunsten der wässerigen bzw. alkoholischen Losungen der Komponenten. Weißes Krystallpulver, löslich in 12 Tl Wasser und in 48 Tl. Alkohol, unlöslich in Äther. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, jedoch nicht bei der Behandlung mit Alkohol. Borovertin enthält 51,5% Hexamethylentetramin und 48,5% wasserfreie Borsäure (entsprechend 68,4% H_3BO_3) Im Handel in Pulverform und als Tabletten zu 0,5 *g*. Als Harnantisepticum 1905 eingeführt; Dosis 1—4 *g* täglich. *Zernik.*

Bourbonmetall ist eine Legierung aus 50% Zinn und 50% Aluminium, die zu Ornamentgüssen und Gehausen für Meßapparate verwendet wird. *E. H. Schulz.*

Branntwein s. Athylalkohol, Bd. I, 651, und Trinkbranntwein.

Brasilin s. Farbstoffe, pflanzliche

Braun AT (*Geigy*) ist gleich Bismarckbraun, Bd. II, 395. *Ristenpart.*

Braunkohle erhielt ihren Namen von dem braunen Aussehen, das die meisten der Braunkohlenarten zeigen. Zwar gibt es innerhalb des Gebietes der Braunkohlen so große Unterschiede, daß man die Endglieder durchaus nicht als zu einer Klasse gehörig ansehen würde. Es sei nur an Unterschiede erinnert, wie sie z. B. holziger Lignit, fast weißer Pyropissit und die fast schwarze Glanzkohle vom Meißner in Hessen zeigen. Dennoch gehören diese anscheinend so verschiedenen Kohlen sowohl chemisch wie geologisch zu der Klasse der Braunkohlen. Die Unterscheidung der Braunkohle als solche von anderen Kohlen ist verhältnismäßig jüngeren Datums, während sie früher mit als Steinkohle bezeichnet wurde, selbst wenn es sich um so ausgesprochene Braunkohlen handelte, wie sie z. B. in der Umgegend von Halle gefunden werden. Erklarlich sind die anderen, früher für Braunkohle üblichen Bezeichnungen, wie fossiles Holz oder lignum fossile, die sich ohne weiteres aus der noch deutlich den Holzcharakter zeigenden Struktur vieler Lignite ergeben haben. Diese Struktur hat auch Ruckschlüsse auf die Art der Entstehung der Braunkohle erlaubt

Entstehung Sobald die Kohlen anfingen, ein technischer und wirtschaftlicher Faktor zu werden, hat man sich auch schon mit der Frage ihrer Entstehung beschaftigt Schon die ersten Erklarungsversuche, wie sie VALERIUS CORDUS und BALTHASAR STEIN zu Anfang des 16 Jahrhunderts gaben, nehmen eine Entstehung aus Holz an Andere wieder ließen, der theologischen Richtung jener Zeiten folgend, die Kohlen durch einen besonderen Schopfungsakt entstehen, und noch im 18 Jahrhundert suchte der bekannte Gelehrte SCHEUCHZER zwischen diesen Anschauungen ein Kompromiß herbeizufuhren, indem er annahm, daß die Kohlen in der Sintflut vermodertes Holz seien Jedoch schließen sich schon im 18 Jahrhundert die meisten Gelehrten, welche sich mit der Frage der Entstehung der Kohlen beschaftigten, der Meinung an, daß die Kohlen vegetabilischer Herkunft und meist aus Holz entstanden seien, wozu wahrscheinlich die vielen Funde von Kohlenstucken, die noch die Form der Baumstamme bewahrt haben, beigetragen haben mogen Schon Ende des 18 Jahrhunderts trifft man die Meinung an, wie sie von V BEROLDINGEN ausgesprochen wurde, daß zwischen den einzelnen Arten der brennbaren Bitumina ein Zusammenhang bestehe, dergestalt, daß aus Torf die Braunkohlen und aus den Braunkohlen wieder die Steinkohlen entstanden seien Der Torf wieder verdanke seine Entstehung Pflanzenmaterial, das vom Wasser zusammengeschwemmt sei Diese Anschauung entspricht in ihren wesentlichen Zugen schon der heute noch geltenden Es sei aber erwahnt, daß manche Forscher, wie DONATH, auf Grund des verschiedenen chemischen Verhaltens von Braunkohle und Steinkohle gegenuber Reagenzien annehmen, daß die beiden Kohlenarten aus verschiedenen Materialien entstanden seien

Im allgemeinen sind zwei Fragen zu beantworten, wenn man die Entstehung der Kohlen erklaren will 1 Welches Rohmaterial hat vorgelegen? und 2 In welcher Weise ist die Kohlenbildung aus diesem Rohmaterial vor sich gegangen?

Da die deutschen Braunkohlen fast ausschließlich im Tertiar zu finden sind, so kommt als Ausgangsmaterial, da Tierreste hierbei nur eine untergeordnete Rolle spielen, fast allein die Flora des Tertiars in Frage Es seien von verschiedenen Abschnitten des Tertiars je einige Vertreter, wie sie POTONIÉ anfuhrt, herausgegriffen, um uber den Charakter dieser Pflanzenwelt zu orientieren So finden sich im Eozan Gingko- und Cryptomeria-Arten, Facherpalmen und Lauraceen, im Oligozan Sequoia-, Quercus-, Boehmeria- und Ficusarten, im Miozan Pinus, Salix, Betula, Alnus, Ficus, Tilia,

also Arten, wie sie heute noch verschiedentlich in unserer Flora vertreten sind Das gleiche gilt von der Flora des Pliozans, unter der Abies, Larix, Picea, Aesculus und Juglans zu erwahnen sind Von Elementen der Pflanzenbestandteile kommen nach ERDMANN fur die Kohlenbildung in Betracht die Cellulose, das Holz, die Wachse, Harze und Fette, die in den Pflanzen vorhanden sind, und deren Abbauprodukte sich entweder in allen Kohlen finden oder doch in vielen Fallen in akzessorischen Kohlebestandteilen, wie Bitumen, Retinit u dgl, nachzuweisen sind. Daruber, wie die Kohlenbildung letzten Endes aus diesen Baustoffen vor sich gegangen ist, kann man nur Vermutungen hegen, und wenn es auch gelingt, durch besondere Einwirkungen, wie nach BERGIUS durch hohe Temperatur und hohen Druck und gleichzeitigen Einfluß von chemisch wirksamen Stoffen, wie Wasser, kohlenahnliche Substanzen aus Holz oder Cellulose zu erhalten, so ist doch damit noch nicht der Schluß gerechtfertigt, daß die Kohlenbildung in der Natur in gleicher Weise vor sich gegangen sein mußte. Gelingt es doch nicht, den wesentlichsten Faktor, die Zeit, durch einen anderen gleich wirkenden zu ersetzen Man darf wohl vermuten, daß die loslichen Bestandteile der Pflanzen, wie Zucker, Gerbstoff und Schleim, durch Wasser ausgelaugt wurden, die leicht zersetzbaren, wie Eiweiß und Starke, durch Faulnis bald zerstort wurden, welchem Schicksal, sobald der Luftzutritt ungehemmt war, auch wohl ein großer Teil der eigentlichen Kohlenbildner, Holz und Cellulose, anheimfiel

Man hatte bis jetzt immer angenommen, daß von den Kohlen liefernden Pflanzen die Cellulose der eigentliche Hauptbestandteil fur die Kohlenbildung gewesen sei Nach Untersuchung von FRANZ FISCHER und SCHRADER scheint es dagegen, daß die Cellulose beim Kohlenbildungsprozeß durch Bakterientatigkeit verschwindet und der andere Hauptbestandteil des Holzes, das Lignin, auf dem Weg uber die Huminsaure vor allem die Muttersubstanz der heutigen Braunkohle sei POTONIÉ und auch MARCUSSON glauben dagegen, daß auch der Cellulose ein wesentlicher Anteil der Kohlenbildung zukommt, jedenfalls scheint aber die Annahme, daß die Cellulose allein den Ursprung der Kohle gebildet hat, wesentlich erschuttert zu sein, namentlich da durch Versuche von BRAY und ANDREWS experimental nachgewiesen wurde, daß bei Vermoderung des Holzes die Cellulose schnell verschwindet, das Lignin aber sich jahrelang halt Wesentlich ist dabei aber, ob durch Uberdecken mit Wasser oder Erde und Schlammassen der Zutritt des Luftsauerstoffs gehemmt war. Hier wird dann der wahrscheinlich mit Hilfe von Bakterienarten vor sich gehende Abbau in der Weise geschehen sein, daß der zur Bildung von Abbauprodukten, wie Kohlensaure und Wasser, erforderliche Sauerstoff der Pflanzensubstanz entzogen wurde Das findet man schon bestatigt, wenn man das Verhaltnis von Sauerstoff zu Wasserstoff in den verschiedenen Zwischenstufen vom Holz zu den hochstgekohlten Kohlenarten betrachtet. So ist nach ERDMANN das Gewichtsverhaltnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in den Kohlehydraten 1 8, im Holze 1 . 7,2, im Torf 1 5,3, in der Braunkohle 1 4,8, in der Steinkohle 1 2,4 und im Anthrazit 1 1 Gleiche Unterschiede zeigen sich auch innerhalb der einzelnen Braunkohlenarten dergestalt, daß bei den geologisch jungeren das Verhaltis von Wasserstoff zu Sauerstoff kleiner ist als bei den geologisch alteren So enthalt ein Lignit von Laubach an Sauerstoff (einschließlich Stickstoff und Schwefel) 36,31 % gegenuber 6,7 % Wasserstoff, eine Glanzkohle aus Hessen dagegen nur 6,41 % Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bei 4,56 % Wasserstoff Dieser Inkohlungsprozeß geht auch jetzt noch vor sich, wie man an dem starken Gehalt von Grubengasen aus Braunkohlengruben an Kohlensaure entnehmen kann So fand GRAEFE in Grubengasen aus Braunkohle 4,6 % Kohlendioxyd, und man hat ferner berechnet, daß die aus einer Steinkohlengrube entwickelte Kohlensaure an einem Tage uber 3000 *kg* ausmachen kann

Was das Vorkommen der Braunkohle in Deutschland anlangt, so ist sie, wie die von KLEIN herausgegebene geologische Karte zeigt, in fast allen Teilen Deutschlands anzutreffen, wenn auch nicht überall in solcher Menge, daß sich ihre bergmännische Gewinnung lohnt. Uber die Verteilung der Braunkohle in Deutschland vgl NOTHING, Der deutsche Braunkohlenbergbau Halle, S. 20/21. Besondere Zentren der Gewinnung sind die Umgegend von Leipzig und Halle, begrenzt etwa durch die Stadte Altenburg, Braunschweig und Dessau, ferner die Gegend der Oberlausitz, reichend etwa von Elsterwerda bis Gorlitz und Kottbus Weitere Lager finden sich bei Frankfurt a. O und in der Umgegend von Kassel. Außerordentlich mächtig sind die Braunkohlenvorkommen bei Koln, die sich von Bonn bis etwa Munchen-Gladbach erstrecken Weitere Vorkommen finden sich in der Umgegend von Frankfurt a. M und in Oberbayern. Die in der Umgegend von Leipzig und Halle befindlichen Braunkohlenlager sind alteren Ursprungs, aus dem Oligozan und Eozan, die anderen bestehen aus miozaner Braunkohle

Auch andere Lander besitzen bedeutende Braunkohlenvorkommen, die teilweise noch gar nicht erschlossen sind So finden sich Lager, die schon lange ausgebeutet werden, in der Tschechoslowakei in Nordbohmen, in Osterreich bei Koflach, in Sudfrankreich bei Avignon, in Italien in Kalabrien, Toskana und Sardinien Wohl die großten Vorkommen der Welt finden sich in den Vereinigten Staaten in Texas und North Dakota, ferner in Canada. Die bis jetzt bekannten Vorkommen werden geschatzt

in Europa auf	37 Milliarden *t*	in Amerika auf	2811 Milliarden *t*
in Asien „	112 „ „	in Australien „	36 „ „
in Afrika „	1 Milliarde „		

Klassifikation. Viel zur Aufstellung einer Klassifikation der Braunkohle haben die Arbeiten von POTONIÉ beigetragen, die den Einfluß der organischen Ausgangsmaterialien auf die Art der schließlich entstehenden Braunkohle nachwiesen. Die meisten Kohlen der Tertiärformation gehoren zu den *Humusgesteinen* oder *Humuskohlen*, die aus Holz, Cellulose und anderen humusbildenden Bestandteilen hervorgegangen sind. Sie bilden die Braunkohle im eigentlichen Sinne und zeigen auch am ausgeprägtesten die Eigenschaften, die den Braunkohlen eigentümlich sind Dennoch gibt es unter ihnen so verschiedene Arten, daß man sie auf den ersten Blick nicht als zusammengehörig betrachten würde. Der *Lignit* z. B. hat noch in vielen Fallen die Struktur des Holzes bewahrt und zeigt, eingeschlossen in den Flozen, oft die Form wohlerhaltener Baumstamme. Meistens sind die Lignite autochthonen Ursprungs, d. h. sie befinden sich an derselben Stelle, wo die sie erzeugenden Pflanzen wuchsen. Es gibt aber auch Vorkommen, die auf allochthone Entstehung schließen lassen, z. B. dort, wo die Baumstämme bunt durcheinander und ubereinander geschichtet sind, was auf ein Anschwemmen durch Wasser hindeutet. Häufiger als die lignitische Kohle ist in Deutschland die gewöhnliche *erdige Braunkohle*. Sie wird manchmal auch, wenn auch mit Unrecht, als Lignit bezeichnet, während man nach POTONIÉ Braunkohle nur dann als lignitisch bezeichnen soll, wenn besonders große Mengen von subfossilem Holz darin vorkommen. Ein besonderes Kennzeichen der erdigen Braunkohle, wie sie z. B. in Mitteldeutschland und im Lausitzer Bezirk gewonnen wird, ist eben, daß die Gestalt des Urstoffes mit bloßem Auge nicht mehr darin zu erkennen ist, da eine weitgehende Maceration stattgefunden hat Ist die Braunkohle zu festeren, nicht mit der Hand zerdrückbaren Stücken zusammengeballt, die auch nach dem Trocknen nicht zerfallen und beim Zerkleinern erheblichen Widerstand leisten, so spricht man von *Knorpelkohle* Die bohmische Braunkohle z. B. zeigt viele solcher Knorpel, die sich auch aus gewohnlicher erdiger Braunkohle unter Einwirkung von hohem Druck und Warme unter gleichzeitiger Mitwirkung des in der Kohle enthaltenen Bitumens bilden Die schwarzen glänzenden Kohlenarten, die noch zu den Braunkohlen zu rechnen sind, wie *Pechkohle* und *Glanzkohle*, verdanken ähnlichen Einflüssen ihre Entstehung Vor allem ist in vielen Fällen die Einwirkung der Wärme bei ihrer Bildung deutlich nachzuweisen, z. B überall, wo Phonolit- und Basaltdurchbrüche durch Braunkohlenlager stattgefunden haben In der Nähe eines solchen Durchbruchs ist die Erwärmung oft so weit gegangen, daß sich direkt Braunkohlenkoks gebildet hat, wahrend weiter davon nur eine teilweise Zersetzung und Austreibung von Wasser stattgefunden hat. Ahnlich wie solche vulkanische Erhitzung wirkt die Erhitzung durch Grubenbrande, so daß man die Entstehung solcher Glanzkohlen noch heute beobachten kann.

Verschieden von den Humuskohlen sind die *Sapropel-* oder *Faulschlammkohlen* Bei ihrer Bildung spielen auch Fette und Eiweißstoffe eine Rolle, und es war dabei auch die niedere Fauna beteiligt Sie konnten entstehen in stagnierenden Gewassern, wo die niedere Fauna und Flora nach dem Absterben sich am Boden sammelte und durch den Abschluß des Wassers, wohl auch durch sich absetzende Tonschichten vor der direkten Einwirkung des Luftsauerstoffes geschutzt war Diese sich absetzenden Schlammschichten sind noch bei den daraus entstandenen Kohlen bemerkbar, wie z. B beim *Dysodil* oder der Papier- oder Blatterkohle, die am Rhein, z B. im Siebengebirge bei Orsberg, Linz und Rott, vorkommt In ähnlicher Weise ist auch der *Olschiefer* entstanden, der sich nicht, wie der Dysodil, in eine große Anzahl dunner Blattchen, den einzelnen Sedimentschichten entsprechend, zerlegen laßt. Die Fett- und Wachsreste der Sapropele haben die Kohlen in manchen Fallen so bitumenreich gemacht, daß sie, mit dem Streichholz angezündet, mit heller Flamme brennen und sich technisch durch Destillation auf Ol verarbeiten lassen.

Die Lipobiolithe oder Wachskohlen schließlich verdanken ihre Entstehung dem in den Pflanzen enthaltenen Wachs. Als ihr Vertreter in reinster Form kann der Pyropissit betrachtet werden, der gelblichweiß aussieht, sich wie Wachs mit dem Messer schneiden läßt, beim Erwärmen schmilzt und, angezündet, mit heller Flamme brennt. Der Pyropissit fand sich früher reichlicher als jetzt; er wurde im Verein mit anderen wachshaltigen, wenn auch ärmeren Kohlen geschwelt und bildete so das Ausgangsmaterial der Braunkohlenteerindustrie. Die reichen pyropissithaltigen Lager sind jetzt erschöpft, und nur noch vereinzelt findet man reichere Vorkommen. Während sich der reine Pyropissit fast ganz in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl., löst, betrachtet man jetzt schon Kohlen, die nur zu etwa 20–25% im getrockneten Zustande in solchen Lösungsmitteln löslich sind, als sehr reich. Diese reicheren Kohlen schwelt man auch jetzt

Abb. 209 Tagebau bei Webau mit Schichten wachsärmerer und wachsreicherer Kohle

nicht mehr, sondern gewinnt das Wachs, das in ihnen enthalten ist, durch Extraktion. Eigentümlich ist namentlich an vielen Orten Mitteldeutschlands, wo Braunkohlenflöze zutage stehen, das schichtenweise Vorkommen von wachsreicheren und wachsärmeren Kohlen, wie es Abb 209 zeigt. Die helleren Stellen sind pyropissitischer, d. h. sie enthalten mehr Wachs als die anderen dunkleren. Bei der Gewinnung zum Zwecke der chemischen Verarbeitung sucht man denn auch die helleren Schichten auszuhalten und sie gesondert zur Extraktion oder Schwelung zu bringen, während man die dunkleren als Feuerkohle verwendet. Man muß sich diese Schichtenbildung so entstanden denken, daß das wachshaltige Pflanzenmaterial zuzeiten durch Wasser bedeckt, zeitweilig der direkten Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Es fand so unter teilweiser Konservierung der Cellulose- und Holzbestandteile eine Humifizierung statt, während, wenn in trockenen Zeiten der Wasserspiegel sank und die nunmehr frei liegenden Pflanzenreste der Luft ausgesetzt waren, eine Vermoderung unter mehr oder weniger weitgehender Aufzehrung des Holzes vor sich ging. Da die Wachsbestandteile den oxydierenden Einflüssen der Luft gegenüber viel beständiger sind, so mußten sich ihre Umwandlungsprodukte gegenüber denjenigen der Holzsubstanz anreichern und bildeten so die helleren, wachsreicheren Schichten.

Eigenschaften. Die meisten Braunkohlen haben, wie schon ihr Name sagt, ein braunes Aussehen, schwankend vom Hellrehbraun bei reicher Schwelkohle bis

zum Dunkelschwarzbraun bei böhmischer Braunkohle. Einige fallen ganz aus dieser Farbenskala heraus, wie der Pyropissit, der eine gelblichweiße Farbe hat, und einige schwarze Kohlen, wie Pechkohle und Gagat, die ein glänzend schwarzes Aussehen zeigen und von denen der Gagat oder Jet wegen seiner schwarzen Farbe sogar zu Trauerschmuck verarbeitet wird Einige Braunkohlen, wie die bei Kassel gewonnenen, haben eine so lebhafte Farbe, daß sie direkt als Malerfarbe benutzt werden, wie z B. das Kasseler und Kolner Braun. Das *spez. Gew.* der Braunkohle schwankt, je nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Wassergehalt. Es beträgt etwa 0,9, wie beim Pyropissit, bis 1,5 Durch Trocknen nimmt in der Regel das *Vol.-Gew.* ab, das *spez. Gew.* dagegen zu. Das Trocknen geht bei den wasserreichen Braunkohlen unter großer Volumenverminderung vonstatten. Die Braunkohle enthält wechselnde Mengen Grubenfeuchtigkeit; einige, wie Gagat und Pechkohle, sind fast frei von Wasser, andere wieder enthalten bis 60% Feuchtigkeit Durch Trocknen läßt sich die Feuchtigkeit entfernen; die letzten Reste, bei gewöhnlicher Braunkohle etwa 12—15% Wasser, gehen dagegen nicht durch Trocknen an der Luft heraus. Es stellt sich ein gewisser Gleichgewichtszustand ein, dergestalt, daß bei trockenem Wetter der Feuchtigkeitsgehalt erdiger Braunkohle auf etwa 11% heruntergeht und bei feuchtem Wetter auf etwa 13% steigt. Diese letzten Reste Wasser scheinen also in festerer Bindung vorhanden zu sein, etwa wie das Hydratwasser einiger Salze und Hydroxyde. Durch Trocknen im Trockenschrank dagegen kann man die Kohle bis zur Gewichtskonstanz bringen, muß aber dann das Trocknen in einer Atmospäre inerter Gase vornehmen, da schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Oxydation der Braunkohle einsetzt. Diese Oxydation ist schon bei gewöhnlicher Temperatur zu bemerken, und es ist schon oft vorgekommen, daß sich grubenfeuchte Braunkohle, die etwa 50—55% Wasser enthält, selbst entzündet hat (*Braunkohle* **1908**, 713). Möglicherweise ist bei der anfänglichen Selbsterhitzung Bakterientatigkeit mit im Spiele, sog. Naßfäule. Braunkohle, die viel Doppelschwefeleisen in Gestalt von Markasit enthalt, neigt besonders zur Selbstentzündung, da Markasit an feuchter Luft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydiert. Bei getrockneter Kohle kommt ferner noch dazu, daß trockenes Kohlenpulver große Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann, einmal durch direkte Okklusion und ferner durch Adsorption und Bindung an ungesattigte Bestandteile oder schließlich gar durch langsame Verbrennung Alle diese Prozesse gehen unter Wärmeentwicklung vor sich, und da chemische Reaktionen durch Wärmeentwicklung beschleunigt werden, so wird auch die langsame Verbrennung gesteigert, die schließlich solche Grade annehmen kann, daß Entzündung eintritt (vgl *Brennstoff-Chem.* **3**, 257, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle IV, 454)

Die Braunkohlen geben einen braunen Strich, mit Ausnahme von Pyropissit und reicher Schwelkohle, die einen gelblichen Strich zeigen. Die weiße Farbe des Pyropissits und die gelbliche der reichen Schwelkohle rühren übrigens nur von der feinen Verteilung der Kohle her Schmilzt man Pyropissit zusammen, so wird er braun, und extrahiert man sowohl Pyropissit wie auch reiche Schwelkohle, so zeigt das erhaltene Bitumen eine dunkelbraune Farbe In der Braunkohle eingeschlossen finden sich manchmal gelbliche Massen, teils mikrokrystallinische, teils auch grobe durchsichtige Stucke, gleich Bernstein, bildend Es ist dies Retinit, ein echtes fossiles Harz, das alle Reaktionen eines Harzes gibt (vgl *Braunkohle* **1907**, 217). Die an Bitumen reichen Braunkohlen losen sich, wie schon erwahnt, teilweise in Losungsmitteln und geben dabei „Wachs“, das ahnlich dem Carnaubawachs ist, nur dunkelbraun gefarbt. Dieses Wachs ist nicht einheitlicher Natur, sondern gibt, je nach der Herkunft, beim weiteren Zerlegen mit Losungsmitteln etwa 10—30% eines glänzenden, durchscheinenden braunen Harzes von schellackahnlichem Aussehen, etwa 30—40% Wachs und einen noch nicht naher erforschten Rest, der unter anderem auch Huminsaure enthalt Solche Huminsauren lassen sich auch aus der Braunkohle,

die mit anderen Lösungen erschöpft ist, durch Kochen mit Pyridin oder Sodalösung und Ausfällen der Huminsäuren mit Salzsäure erhalten. Über die Zusammensetzung des Wachses vgl PSCHORR und PFAFF, *B.* **53**, 2147, TROPSCH und KREUTZER, *Chem.-Ztg.* **46**, 701, MARCUSSON und SMELKUS, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **13**, 57, GRÜN und ULBRICH, *Chem.-Ztg.* **41**, 129. Über den Gehalt der verschiedenen Braunkohlensorten an Bitumen, Huminsäuren, Cellulose und Lignin s. MARCUSSON, *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1104 Die Gewinnung des Wachses aus der Braunkohle ist Gegenstand der Fabrikation geworden (s Bd. **II**, 616).

Zusammensetzung Die Braunkohle, wie sie gewonnen wird, besteht zunächst aus der verbrennlichen organischen Substanz, zum größten Teil aus Wasser und schließlich aus Asche. Die verbrennliche Substanz ist sehr komplizierter Natur und noch nicht restlos zerlegt worden. Man hat daraus, abgesehen von akzessorischen Bestandteilen, wie Markasit und Retinit, isoliert. Harze, Wachse, Huminsäuren und andere Celluloseabbauprodukte. Der elementaren Zusammensetzung nach bestehen die verbrennlichen Teile aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff. Je jünger die Kohle ist, desto weniger Kohlenstoff und desto mehr Sauerstoff enthält sie. Der Gehalt an Stickstoff schwankt Sapropelkohlen, also Kohlen, bei deren Entstehung wahrscheinlich auch tierische Organismen mitgewirkt haben, enthalten im allgemeinen mehr Stickstoff als Humuskohlen. Es gibt Braunkohlen, die bis 2% Stickstoff und noch mehr enthalten. Reich daran sind namentlich die bituminosen Schiefer. Die mitteldeutschen Braunkohlen enthalten etwa 0,3% Stickstoff. Wachsreiche Kohlen enthalten mehr Wasserstoff als wachsarme. Die reichste Bitumenkohle, der Pyropissit, enthält über 11% Wasserstoff, wie beifolgende, von ERDMANN angestellte Analysen zeigen

Analysen bei 105–110° im CO_2-Strom getrockneter Braunkohle

Kohlensorte	Herkunft	*C*	*H*	*O (N)* Differenz	*S* flüchtig	Asche
Erdige Feuerkohle	Greppin	58,36	4,88	23,95	1,41	11,40
" "	Waldau bei Osterfeld	62,15	6,42	22,11 [1]	0,46	8,86
Schwelkohle	" " "	64,83	7,62	19,18 [2]	0,48	7,89
Pyropissit .	Kopsen bei Weißenfels	71,12	11,63	9,43	0,10	7,72

[1] Hiervon 0,46% *N* — [2] Hiervon 0,38% *N*

Analysen der obigen Tabelle, berechnet auf Reinkohle

Kohlensorte	Herkunft	*C*	*H*	*O (N)*	*S*
Erdige Feuerkohle	Greppin	65,87	5,51	27,03	1,59
" "	Waldau	68,19	7,04	24,26	0,51
Schwelkohle	"	70,38	8,27	20,83	0,53
Pyropissit	Kopsen	77,07	12,60	10,22	0,10

Je mehr Wasserstoff Kohlen enthalten, umsomehr flüssige Destillate geben sie bei der trockenen Destillation Schwefel findet sich in jeder Kohle Im ganzen enthalten die grubenfeuchten mitteldeutschen Braunkohlen etwa 1–1,5% Schwefel in organisch gebundener Form, doch sind auch schon Braunkohlen mit bis zu 16% Schwefel gefunden worden, auf trockene Kohlen berechnet (OST, *Chem.-Ztg.* **1896**, 165). Schwefel ist unerwünscht. Wenn er auch die Kessel nicht angreift, da die Heizgase in der Feuerung keine Gelegenheit haben, sich so weit abzukühlen, daß sich Wasser kondensiert und mithin flüssige Schwefelsäure entsteht, die in dieser Form allein gefährlich ist, so verunreinigen diese Verbrennungsprodukte doch die Luft, greifen als Schwefelwasserstoff beim Schwelen die Schwelringe an und liefern bei der Destillation schwefelreichen Teer

Die Asche schließlich rührt teils von den zufalligen Verunreinigungen her, die sich gleichzeitig mit den Pflanzenstoffen ablagerten, teils von später zugespülter Erde, zum kleineren Teil aber auch von Mineralbestandteilen, die ursprünglich schon in den Pflanzen enthalten waren. Faulschlammkohlen, bei deren Bildung sich die Mineralbestandteile zugleich mit organischen Schlammstoffen absetzten, enthalten verhältnismäßig viel Asche, so Dysodil bis über 50%, bituminöser Schiefer noch mehr. Die üblichen Braunkohlen dagegen enthalten grubenfeucht etwa 1—10% Asche, mitteldeutsche etwa 5—6% im feuchten und 10—15% im getrockneten Zustand. Die Asche besteht meist aus Silicaten von Tonerde, Kalk und Eisen, oft auch Sulfaten und Carbonaten von Kalk.

Uber die Zusammensetzung der verschiedenen Braunkohlensorten und Braunkohlenprodukte, wie Naßpreßsteine und Briketts, geben nachstehende Analysen Aufschluß.

Zusammensetzung von Braunkohlen.

Kohlensorte	Herkunft	C	H	O (inkl N und flücht S)	Asche	Berechnet für Reinkohle			Analysiert von
						C	H	O (inkl. N und flücht S)	
Lignit	Laubach	57,28	6,03	36,10	0,59	57,62	6,07	36,31	LIEBIG
Erdige Kohle (Feuerkohle)	Grube v d. Heydt bei Halle-Ammendorf	57,43	5,88	24,83	11,86	65,16	6,67	28,17	ERDMANN
Forderkohle	Costebran (Bergrevier West-Kottbus)	62,11	4,75	26,23	6,91	66,72	5,10	28,18	LANGBEIN
Forderkohle	Leonhard (b. Meuselwitz, Bergrevier Zeitz)	61,49	4,95	23,36	10,20	68,47	5,51	26,02	LANGBEIN
Gemeine Braunkohle	Schonfeld in Bohmen	61,20	5,17	21,28	12,35	69,82	5,90	24,28	HEINTZ
Blatterkohle	Grube Wilhelmsfund (Westerwald)	62,80	6,76	19,43	11,01	70,57	7,60	21,83	CASSELMANN
Pechkohle	Pensberg i Bayern	69,50	4,63	20,47	5,40	73,47	4,89	21,64	TILL
Gaskohle	Falkenau	70,54	6,67	13,81	8,98	77,50	7,33	15,17	LANGBEIN
Glanzkohle	Meißner i Hessen	82,00	4,20	5,90	7,90	89,03	4,56	6,41	GRÄGER

Die böhmische Braunkohle ist durchschnittlich kohlenstoffreicher und sauerstoffarmer als die mitteldeutsche

	Elementarzusammensetzung der Reinkohlesubstanz in Prozenten				Heizwert der Reinkohle $W E/kg$
	C	H	S	O	
Allgemeiner Typus der bohmischen Kohle	73,67	5,95	1,22	19,36	7370
Glanzkohle . .	76,82	8,20	3,40	11,18	8646
Und dagegen zum Vergleich gestellt die durchschnittliche Zusammensetzung der Reinkohlesubstanz der mitteldeutschen Braunkohle	68,36	6,23	2,67	22,12	6866

ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle, S 65

Eine Braunkohle von Saskatchewan zeigte folgende Zusammensetzung (vgl. ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle. S 77):

Feuchtigkeit .	30,1 %	Wasserstoff	6,8%
Asche	5,6 %	Schwefel .	0,4%
Fixer Kohlenstoff	30,3 %	Stickstoff .	0,7%
Fluchtige Stoffe .	43,3 %	Sauerstoff	44,7%
Fluchtige zu nichtfluchtigen Stoffen	1 14	Heizwert	4160 $W. E/kg$
Kohlenstoff .	41,8%	Heizwert des brennbaren Gases .	6470 „

Gewinnung. Die Braunkohle wird gewöhnlich nur aus geringen Tiefen gewonnen, und die Schächte gehen nur selten uber 100 *m* Tiefe hinaus. Meist wird die Gewinnung durch Tagebau betrieben, wie es in der Abb. 210 dargestellt ist. Bei der Gewinnung im Tiefbau ist die Herstellung eines Schachtes nötig, und es ist bei der Anlage des Schachtes darauf Rücksicht zu nehmen, daß er nicht allzuweit von einer Eisenbahnstation entfernt ist, daß sich keine Schwierigkeiten bei der Abführung der Grubenwasser zeigen, und daß der Schacht zugleich vor Hochwasser geschützt ist, er also nicht im Tiefsten einer Talmulde liegt. Ferner ist darauf zu achten (vgl. KLEIN, Handbuch für den deutschen Braunkohlenbergbau),

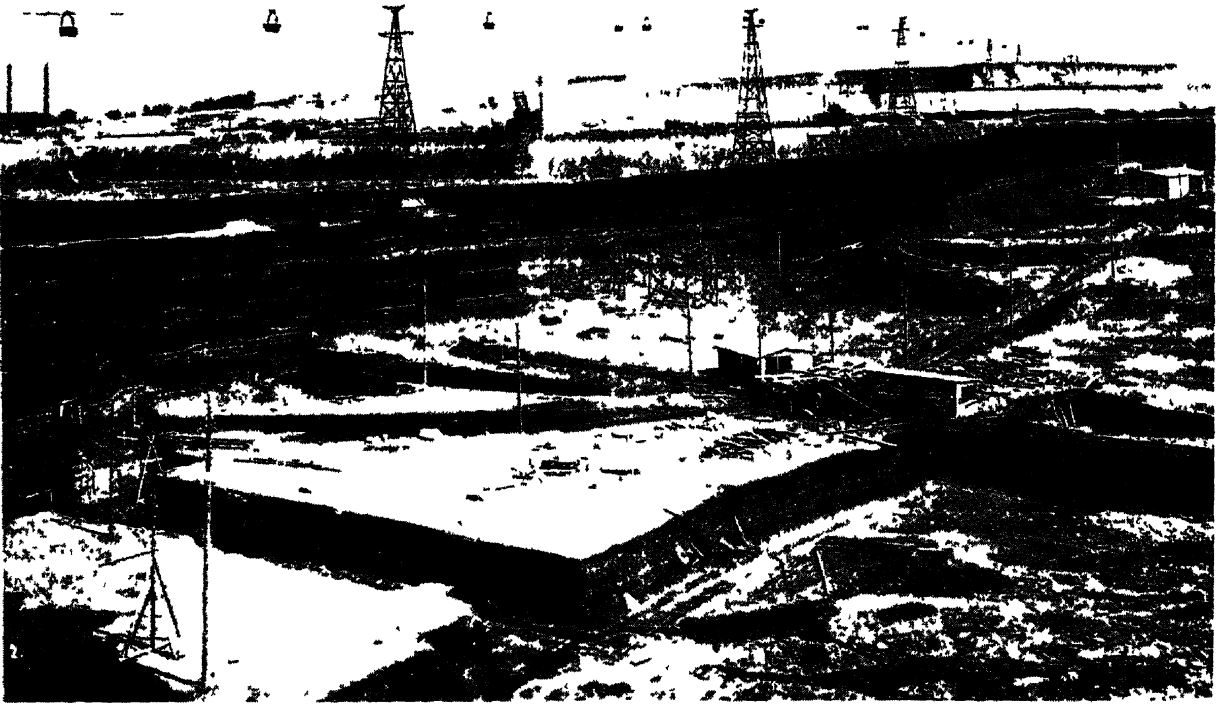



Abb 210 Abbau von Kohle im Tagebau Grube EMILIE von Sudwesten

daß die oberirdischen Anlagen, wie Schachtgebaude, Eisenbahn u. dgl, so angelegt sind, daß sie beim Nachbrechen des Deckgebirges nicht in Mitleidenschaft gezogen werden, da ja beim Tiefbau meistens auf Bruchbau gearbeitet wird. Um moglichst wenig Abbauverluste durch die erforderlichen Sicherheitspfeiler unter den zu schutzenden Baulichkeiten zu haben, wird man sie so nahe wie möglich zusammenlegen, legt also z B den Schacht in die Nahe des Sicherheitspfeilers fur die Eisenbahnanlagen. Ist darauf zu rechnen, daß sich beim Abteufen des Schachtes keine besonderen Schwierigkeiten zeigen, so wahlt man den holzernen Ausbau, bei starkem Gebirgs- und Wasserdruck dagegen kleidet man den Schacht entweder mit Steinen oder durch Einsetzen eiserner Ringe, sog Tubbingsringe, aus Bei wasserfuhrendem und schwimmendem Gebirge sind die Schwierigkeiten und Kosten des Abteufens bedeutend großer Hier muß man zu besonderen Maßnahmen greifen, die den Einbruch der schwimmenden Massen, also des leichtbeweglichen Gemisches von Wasser und Sand, in den Schacht verhindern. Vielfache Anwendung hat in solchen Fallen das POETSCHsche Gefrierverfahren gefunden, das darin besteht, daß man durch gekuhlte Lauge, die durch Gefriermaschinen gekühlt wird, um den abzuteufenden Schacht herum einen Mantel von Eis entstehen laßt, innerhalb dessen dann das Abteufen vorgenommen wird Es werden hierbei in kreisformiger Anordnung eine Anzahl Bohrlocher niedergebracht und verrohrt und in diese Bohrlocher die

Gefrierrohre eingehängt. In diesen Gefrierrohren läßt man die abgekühlte Lauge, entweder Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlauge, zirkulieren, nachdem man sie auf eine Temperatur von -20 bis -25^0 gebracht hat. Der im gefrorenen Gebirge abgeteufte Schacht wird dann mit Tübbingsringen ausgesetzt, die mit Zement hintergossen werden.

Einfachere Vorbereitungen erfordert der Tagebau. Man versteht darunter die Gewinnung der Kohle direkt vom Flöz am offenen Tage. Er ist natürlich nur möglich, wenn die Kohle nicht allzu tief unter der Erdoberfläche ruht. Das die Kohle überlagernde Deckgebirge wird durch Handarbeit, jetzt aber meist durch Baggern beseitigt und die nun zutage liegende Kohle gewonnen. Wie schon erwähnt, ist der Tagebau nur anwendbar, wenn die die Kohle überlagernde Erdschicht nicht zu dick ist, jedenfalls nicht mehr als 3mal so dick, wie das darunterliegende Kohlenflöz selbst ist. Im Betriebe ist der Tagebau billig. Er hat vor dem unterirdischen Bau voraus, daß die Abbauverluste durch Sicherheitspfeiler u. dgl. geringer sind, daß der Holz-

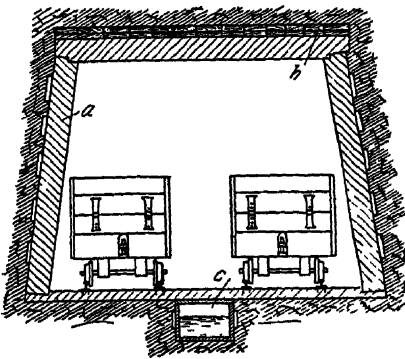



Abb 211 Querschnitt durch eine Hauptforderstrecke
a Grubenstempel; *b* Schwartenbretter, *c* Grubenwasser

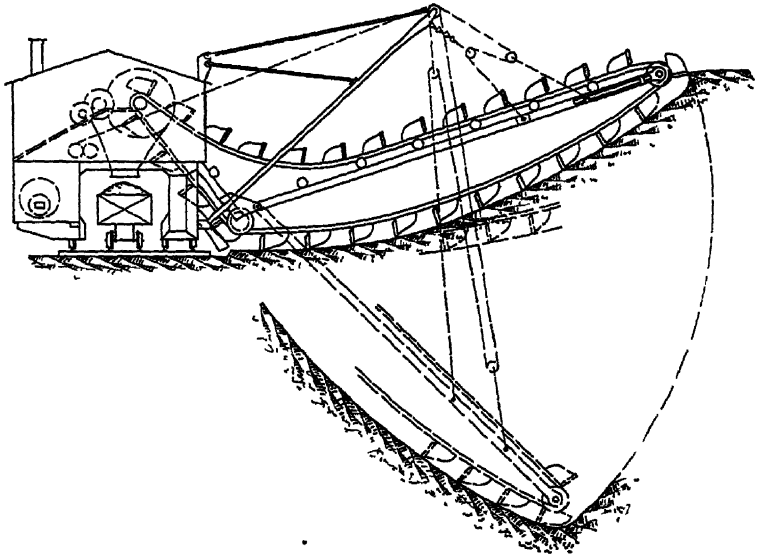



Abb. 212 Eimerkettenbagger

verbrauch kleiner und die Förderleistung bedeutend größer sind Es sind dabei auch eher ungelernte Arbeiter zu beschäftigen, da sie sich leichter beaufsichtigen lassen. Nachteile des Tagebaues sind, daß man die ganze Deckgebirgsschicht entfernen und wegschaffen muß, und daß die Arbeiter und die zu gewinnende Kohle allen Witterungseinflüssen ausgesetzt sind

Gewinnungsarbeit. Die Gewinnung beim Tiefbau gestaltet sich in folgender Weise. Es werden von der Forderschachtsohle seitlich durch das Kohlenflöz Hauptforderstrecken getrieben, die die doppelgleisigen Grubenbahnen für die Förderwagen enthalten Davon zweigen dann, mit eingleisiger Bahn versehen, Nebenstrecken ab, die bis zur Grenze des abzubauenden Flozes oder Grubenfeldes reichen. Die Strecken haben etwa den in Abb 211 angegebenen Querschnitt und werden mit Holz ausgezimmert Bei der Zimmerung wird der Gebirgsdruck von den Grubenstempeln abgefangen, und Schwartenbretter, mit denen der starke Holzausbau abgedeckt wird, verhindern das Hereinfallen von Kohlen Strecken, die durch einen Sicherheitspfeiler gehen, werden in der Regel dort in Mauerung ausgeführt. Die Gewinnung der Kohle im Tiefbau erfolgt gewohnlich durch Bruchaarbeit oder durch Bruchbau. Sie geschieht in der Art, daß man am äußersten Ende der Strecke die Kohlen in einer Hohe von 3–4 *m* aushackt und dieses Loch erweitert, bis der so geschaffene Raum etwa 15–20 m^2 Flache aufweist Dabei wird, um ein frühzeitiges Nachbrechen der uberstehenden Kohle oder des Deckgebirges zu verhindern, dieser Arbeitsort ausgezimmert. Hat er die gewünschte Größe erreicht, so entfernt man das Holz und läßt nun das Deckgebirge nachbrechen Nun geht man auf der Strecke

etwa 4—5 *m* zurück, beginnt hier die Kohle auszuhacken, bis wieder von einem Raum von etwa 15—20 m^2 Fläche und 3—4 *m* Höhe die Kohle abgebaut ist, und läßt wieder nachbrechen So geht man immer weiter nach dem Schachte zu zurück, bis man dort angelangt ist. Mittlerweile hat sich das zuerst hereingebrochene Gebirge genügend gesetzt, so daß man nun eine neue Strecke wieder bis ans Ende des Flözes oder Grubenfeldes treiben und in der eben beschriebenen Weise abermals abbauen kann. Da die Flöze meist dicker sind als 4 *m*, so kann man dieses Verfahren manchmal mehrmals wiederholen, bis das ganze Grubenfeld in 3—4 *m* starken Lagen ausgebeutet ist. Das Hacken der Kohle kann beträchtlich eingeschränkt werden durch Anwendung der Schießarbeit, wodurch Leistungssteigerungen von 70 bis 80% erzielt werden. Für die Schießarbeit werden die Bohrlöcher mit elektrischen Handbohrmaschinen gebohrt. Ein Mann ist dabei in der Lage, in der Schicht 18—20 Ortsstöße abzubohren, zu besetzen und abzuschießen

Abb 213 Eimerkettenbagger mit Abraumförderbrücke der Allgemeinen Transportanlagen G m. b H, Leipzig

Da die Braunkohle in der Regel verhältnismäßig wenig tief liegt, ist es möglich, sie im Tagebau zu gewinnen Der Tagebau wird in immer steigendem Maßstabe besonders im Großbetrieb angewendet, und etwa 90% der Förderung kommen jetzt aus Tagebaubetrieben Man unterscheidet im Tagebau den Abraumbetrieb, der das Abraumen, Fortschaffen und Wiederverstürzen der Erdmassen betrifft, und den eigentlichen Grubenbetrieb, das ist die Gewinnung der Kohle Nur in seltenen Fällen räumt man das Deckgebirge noch mit der Hand ab, sondern in der Regel maschinell durch Bagger. Man unterscheidet Eimerkettenbagger und Löffelbagger. Beim Eimerkettenbagger handelt es sich, wie sein Name sagt, um eine Kette, die aus eisernen Eimern mit Zähnen besteht, die über die zu entfernende Erde oder die Kohle hinweggezogen werden und sie so abschaben. Der Antrieb geschieht durch Dampfmaschinen oder elektrisch. Der ganze Bagger fahrt auf einem breiten Gleise am Rande des Tagebaues entlang Die Eimer entleeren ihren Inhalt in einen Schuttrumpf in dem Baggerwagen Unter diesen Schuttrumpf kann man dann die Transportwagen, die das Erdreich oder die Kohle fortschaffen, direkt fahren und aus dem Schüttrumpf füllen. Die vorhergehende Abb 212 (S 577) zeigt einen Kettenbagger in Tätigkeit Die großen Bagger haben bis zu 500 *l* Eimerinhalt und

Schnittiefen von 20—25 *m*, dabei ist die Grenze im Eimerinhalt und der Querschnittiefe anscheinend noch nicht erreicht. Ein größerer Bagger kann etwa 10000 m^3 Erdreich pro Tag entfernen. Das Erdreich wird abgefahren und gewöhnlich im Tagebau auf die andere Seite, wo die Kohle schon entfernt ist, gekippt. Um die Arbeit des Ausladens zu sparen, verwendet man Selbstentlader und mechanisch arbeitende Absetzapparate, die die abgeladenen Erdmassen verteilen. Die Absetzapparate haben bis zu 50 *m* lange Ausleger, mit denen die Abraummassen in die ausgekohlten Tagebaue transportiert werden. Mit solchen Apparaten sind bis zu 70% Ersparnis gegenüber den Handkippen erzielt worden. Die Abraumselbstentladewagen haben Fassungsvermögen bis zu 16 m^3. In der Neuzeit verwendet man zu diesem Entfernen der abgeladenen Erdmassen auch das Wasser. Ein Wasserstrom führt bei diesem Verfahren, dem sog. Spülkippen, die abgeladenen Erdmassen mit fort in den Tagebau. Das Wasser wird dann wieder heraufgepumpt und von neuem verwendet. Viel an Transportmitteln wird gespart, wenn man, wie es neuerdings geschieht, mit einer Abraumforderbrücke die abgebauten Erdmassen direkt über den Tagebau auf die ausgekohlte Seite befördert, wie es Abb. 213 zeigt. Solche Abraumförderbrücken sind auf Grube Erika, der Friedländer Grube und auf Grube Hansa aufgestellt.

Ist das Erdreich mit Steinen und größeren Felsblöcken durchsetzt, so verwendet man auch den Loffelbagger (Abb. 214). Der Löffel ist ein großer eiserner Kasten *B*, von mehreren Kubikmetern Inhalt, der an einem Stiel *L* sitzt und mit starken Zinken versehen ist. Er gräbt das zu entfernende Erdreich, indem er die Zähne dagegenstemmt, ab, dann wird der Löffel gehoben und in die Wagen entleert, die das Erdreich wegschaffen. Die Transportwagen sind fast alle Selbstentlader, sowohl für den Transport des Deckgebirges wie auch der Kohle, die in gleicher Weise gebaggert wird. Der Forderanteil pro Mann und Schicht im Jahre 1926 betrug 4,18 *t*, das ist 13% mehr als die Friedensleistung. Diese hohe Förderzahl ist vor allen Dingen ein Ausfluß der Rationalisierungsmaßnahmen im Braunkohlenbergbau.

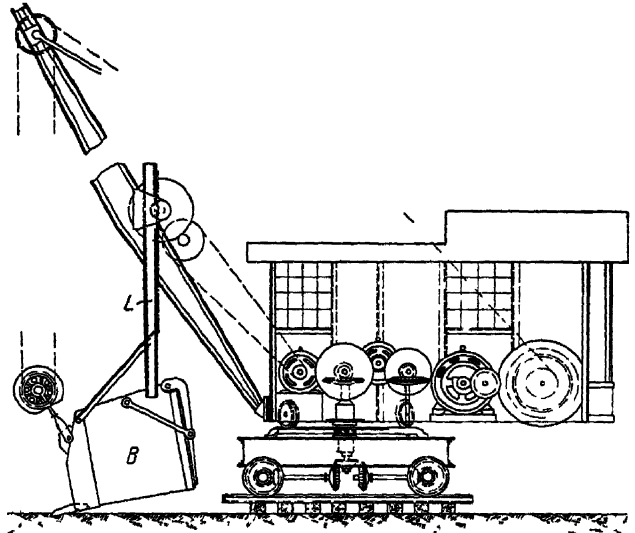



Abb. 214. Loffelbagger. *B* Loffel, *L* Loffelstiel.

Die Aufbereitung der Braunkohle.

Die mitteldeutschen Braunkohlen eignen sich im frisch geforderten Zustande selten für Hausbrandzwecke. Sie haben einen sehr hohen Wassergehalt von 50—60% und konnen infolgedessen nur in beschränktem Umkreise wirtschaftlich verwendet werden. Die Braunkohlen von Sudbayern dagegen und vor allem die bohmische Braunkohle sind infolge ihres geringen Wassergehaltes sowie infolge ihrer stuckigen Beschaffenheit sehr gut sowohl für Hausbrandzwecke wie für industrielle Zwecke zu benutzen. Bei Verwendung der mitteldeutschen erdigen Braunkohle im Rohzustande muß man besondere Feuerungen, die das Durchfallen der feinen Kohle durch die Roste verhüten, verwenden, wie Treppen- und Muldenroste (s. Feuerungsanlagen). Die in Mitteldeutschland befindlichen Großkraftwerke zur Erzeugung von Elektrizitat arbeiten, soweit sie mit Rohkohle betrieben werden, mit solchen mechanisch beschickten Rosten. Manche dieser Werke brauchen am Tage mehrere tausend Tonnen Rohbraunkohle. Man erstrebt aber immer mehr, der Braunkohle vor ihrer Verwendung erst den Teer zu entziehen und die wertvollen Erzeugnisse, die man daraus gewinnen kann, nicht mitzuverbrennen. Weitere Bestrebungen gehen dahin,

die Kohle nicht im Rohzustande zu verwenden, sondern sie erst zu trocknen, zu pulvern und den Kohlenstaub zu verheizen. Die Vorteile dieses Verfahrens, das sich immer mehr einführt, sind: hoher Nutzeffekt der Kessel und gesteigerte Verdampfung pro Flächeneinheit, Möglichkeit der Ersparnis von Arbeitskräften, da man den Braunkohlenstaub mit Luft durch Rohren transportieren und wie eine Flüssigkeit unter den Kessel blasen kann. Die Kohlenstaubfeuerung hat in vieler Beziehung die Vorteile der Gasfeuerung. Das Großkraftwerk Klingenberg in Berlin ist z. B. mit Staubfeuerung eingerichtet, ebenso das Großkraftwerk Böhlen. Im Jahre 1927 bestanden in Deutschland schon 800 Staubfeuerungen, die etwa 4000000 *t* Kohlenstaub verbrauchten, davon etwa $^3/_4$ Million. *t* Braunkohlenstaub. Um die Braunkohle in Staub überführen zu können, muß sie erst getrocknet werden, u. zw. mindestens auf etwa 16—18% Wasser. Dazu dienen entweder dampfgeheizte Trockenanlagen (s. u. bei Brikettfabrikation) oder auch direkt mit Feuer geheizte Trommeln, wie die BÜTTNER-Trommel (s. Trockenanlagen). Sie wird dann gemahlen, u. zw. auf eine Feinheit, daß mindestens 80% durch ein Sieb gehen, das 70 Maschen auf das laufende Zentimeter hat (vgl. SCHULTE, Zeitschrift des bayrischen Revisionsvereins 1927, 4 und 5, dort auch ausführliches Literaturverzeichnis über Staubfeuerung). Zum Mahlen dienen Schleudermühlen, Federkraftmühlen und Fliehkraftmühlen (s. Zerkleinerungsanlagen). Ein so feiner Staub verbrennt in der Zeit von 2—3″ in der Flamme vollständig. Er kann auch in besonders gedeckten Wagen verschickt werden (TALBOT-Wagen). Er wird aus den Wagen, die den Kesselwagen für Flüssigkeiten zu vergleichen sind, mit Saug- oder Druckluft entladen und kann an die Verbrauchsstellen dann für kurze Entfernungen mit Schnecken- oder Becherwerken, für größere Entfernungen mit Druckluft oder Saugluft befördert werden. Es sind auch sehr günstig verlaufene Versuche gemacht worden, Lokomotiven mit Braunkohlenstaub zu heizen, und die Reichsbahn will eine größere Anzahl solcher mit Braunkohlenstaub gefeuerter Maschinen in Betrieb stellen. Der Staub wird dann durch Druckluft in die Feuerräume eingeblasen, ein Brenner braucht pro Stunde etwa 250—500 *kg* Staub. Kessel von 2000 m^2 Heizfläche, wie sie im Großkraftwerk Böhlen stehen, leisteten mit Kohlenstaubfeuerung 45 *kg* Dampf pro Quadratmeter und Stunde.

Naßpreßsteine.

Es hat schon früher nicht an Versuchen gefehlt, die Rohbraunkohle in Formen überzuführen, die ein direktes Verfeuern auf dem Roste gestatten. Man hatte, ähnlich wie bei der Herstellung der Lehmziegel, die Kohle mit Wasser versetzt, zerknetet und in Formen gestrichen. Diese ziegelartigen Stücke wurden an der Luft getrocknet. Diesen Vorgang hat man dann maschinell gestaltet, die Kohle in Knetapparaten mit Wasser versetzt, in knetbare Form gebracht und den dicken Brei dann schließlich, ähnlich wie bei den Ziegeleimaschinen, mit Strangpressen durch ein Mundstück gepreßt. Der aus der Presse kommende Kohlenstrang wurde dann durch Schneideapparate in ziegelgroße Stücke geschnitten, diese wurden mit der Hand in Schuppen aufgestellt und trocknen gelassen. Nach ein bis mehreren Wochen waren die Steine auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 20—25% herunter getrocknet. Infolge der Aufnahme der Brikettierung ist die Herstellung von Naßpreßsteinen sehr gesunken. Während 1901 900000 *t* Kohle in Naßpreßsteine übergeführt wurden, wurden im Jahre 1926 nur noch etwa 100000 *t* Naßpreßsteine hergestellt. Vor allem eignen sich die Naßpreßsteine zur Heizung von Kachelöfen, da sie langsam durchbrennen und lange Glut halten.

Brikettfabrikation

Die deutsche Braunkohle läßt sich unter hohem Druck in getrocknetem Zustande ohne jedes Bindemittel in feste Stücke überführen. Der dazu nötige Druck wird auf etwa 1000—1500 *Atm* geschätzt. Früher glaubte man, daß das Brikettieren allein durch den Bitumengehalt der Kohle ermöglicht werde. Doch scheint es, daß

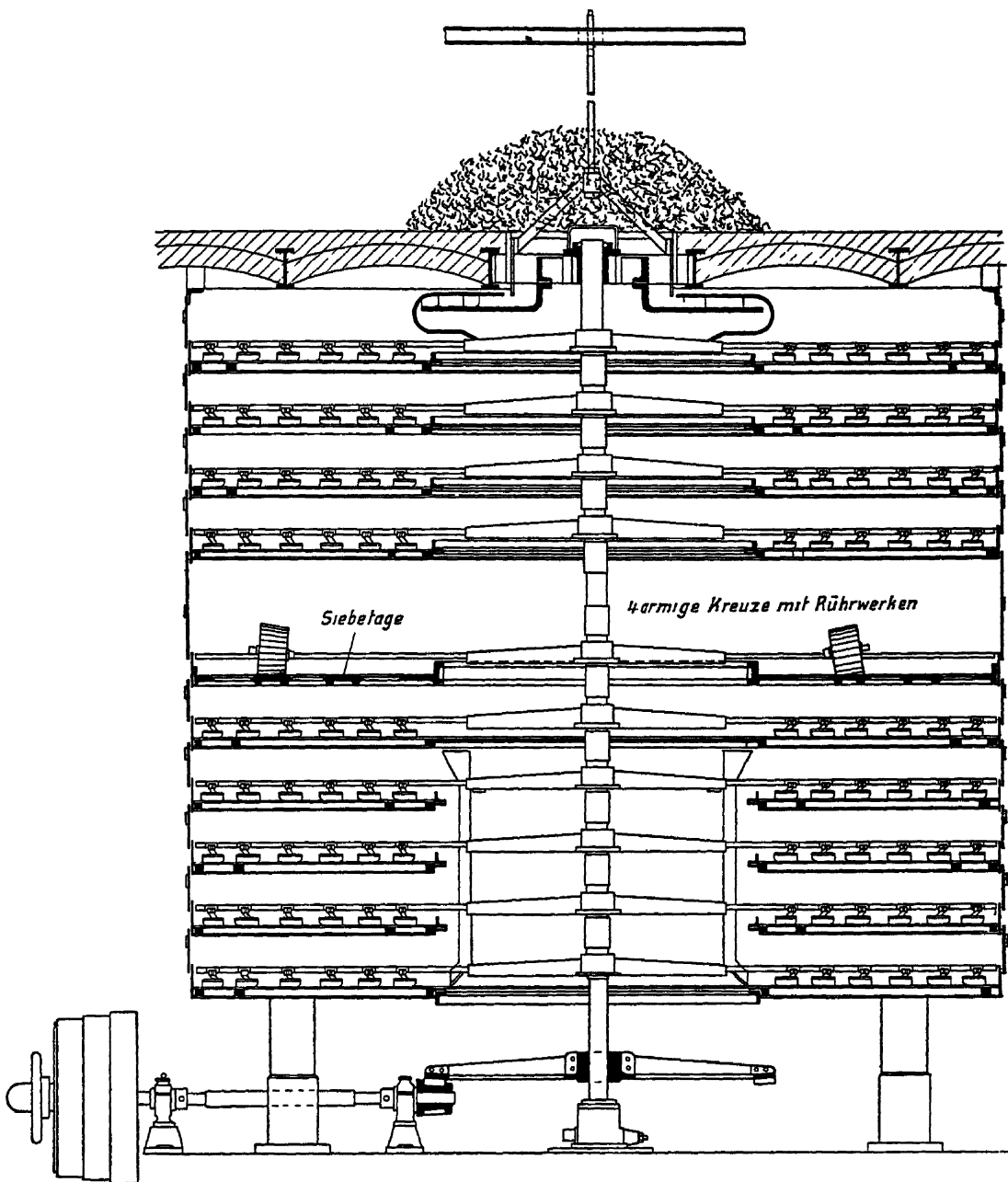



Abb. 215 Dampftellertrockenapparat mit Staubabsiebung

das Bitumen nicht die ihm zugeschriebene Bedeutung hat, wenn es auch wahrscheinlich zur Bindung beiträgt. Das Brikett scheint vielmehr im wesentlichen ein Adhäsionsprodukt zu sein, verursacht durch die Adhäsion der durch die Kompression sehr nahe aneinander gerückten Teilchen, ähnlich, wie es die Medizintabletten sind. Die ersten Versuche zur Brikettierung von Braunkohlen stammen aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts Wichtig war zunächst dabei die Frage der Trocknung, da die Briketts nicht aus grubenfeuchter, sondern aus zum größten Teile getrockneter Braunkohle hergestellt werden können.

Es hat mancherlei Versuche bedurft, bis die geeigneten Trockenöfen erfunden waren Beim Betriebe einer Brikettfabrik unterscheidet man die Vorbereitung der Kohle vor dem Trocknen, die Trocknung, die Aufbereitung der getrockneten Kohle und das Pressen. Die Vorbereitung vor dem Trocknen, der sog N a ß d i e n s t, bezweckt, die Kohle auf den zum Trocknen geeigneten Feinheitsgrad zu bringen und schädliche Bestandteile, die das Trocknen und Pressen stören könnten, vor allem Grubenholz und größere Lignitstücke, zu entfernen Die Kohle, wie sie von der Grube kommt, muß erst eine Art Rost passieren, auf dem größere Stücke und Verunreinigungen zurückbleiben, und wird dann durch Walzen, Desintegratoren oder Parforcemühlen zerkleinert

Die „klare" Kohle wird dann durch Elevatoren auf die Trockenöfen befördert. Die Trockenöfen werden jetzt fast ausschließlich mit Dampf betrieben, d. h. durch Heizung mit indirektem Dampf. Abb. 215 (S. 581) zeigt einen Dampftellertrockenofen. Er besteht aus einer großen Anzahl mit Dampf geheizter, doppelwandiger, eiserner, kreisrunder Platten (Teller), auf denen sich je eine kreuzförmige Anordnung von Rühr- und Transportarmen mit schräg gestellten Schaufeln bewegt. Die Kohle wird oben in die Mündung des Ofens eingefüllt und passiert nun die Teller von oben nach unten. Sie bewegt sich mit Hilfe der Rührarme auf dem ersten Teller von innen nach außen, fällt hier auf einen zweiten Teller, wo sie von außen nach innen transportiert wird, um auf den dritten Teller zu fallen, wo der Transport wieder von innen nach außen stattfindet u. s. w., bis die Kohle getrocknet am unteren Ende des Apparates den letzten Teller verläßt. Zum Heizen dient gewöhnlich der Abdampf der Brikettpressen, der mit 1 – 2 *Atm.*

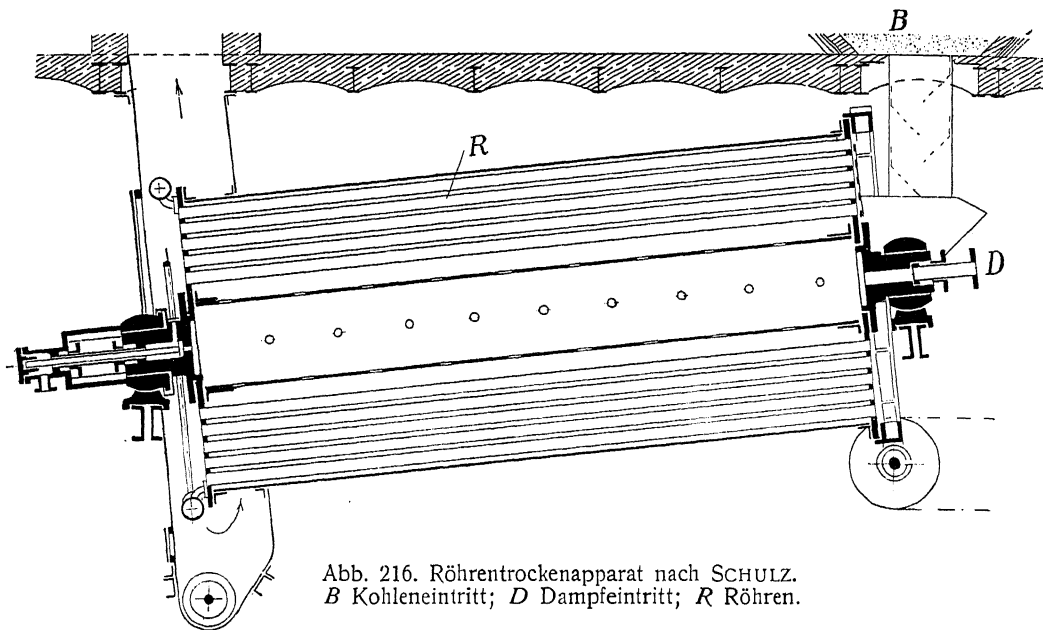



Abb. 216. Röhrentrockenapparat nach SCHULZ.
B Kohleneintritt; *D* Dampfeintritt; *R* Röhren.

Spannung den Trockenöfen zugeleitet wird. Die Schaufeln und Dampfteller nutzen sich infolge der Reibung ziemlich stark ab. Ein großer Trockenofen hat bis zu 30 und mehr Teller und insgesamt etwa 500 m^2 Trockenfläche. Da 1 m^2 pro 1^h etwa 5 *kg* Kohle trocknen kann, so liefert ein Ofen in 24^h etwa 50 – 70 *t* getrocknete Kohle. Man trocknet von Grubenfeuchtigkeit mit etwa 55% Wasser auf 15% herunter.

Viel Anwendung haben die Röhrentrockenapparate von SCHULZ (Abb. 216) gefunden. Die Röhrentrockner sind eiserne Zylinder, mit vielen Längsröhren ausgesetzt. Der Zylinder ist etwa 7 *m* lang, hat 2,5 – 3 *m* im Durchmesser und ist mit 250 – 350 Röhren von etwa 10 *cm* Durchmesser ausgesetzt. Der Apparat ist schwach (etwa 5 – 7°) geneigt aufgestellt und drehbar; beim Drehen, in 1′ 3 – 4 Umdrehungen, bewegt sich infolgedessen die von *B* kommende Kohle in den Röhren von einem Ende des Apparates zum anderen. Der Dampf strömt durch die hohlen Drehzapfen *D* ein, zunächst in das große, durchlöcherte Mittelrohr, verläßt dieses Rohr durch die Löcher und strömt nun um die Rohre *R*, in denen sich die Kohle befindet.

Die zerkleinerte und im Trockenapparat auf etwa 14% Wasser getrocknete Kohle könnte nun ohne weiteres aus den Apparaten durch eine Sammelschnecke zu den Pressen geführt und dort verpreßt werden; doch sind erfahrungsgemäß die direkt aus den Trockenöfen kommenden Kohlen wenig geeignet, haltbare und ansehnliche Briketts zu geben. Das kommt daher, daß die getrocknete Kohle zu heiß und ungleichmäßig im Wassergehalt ist; das Feinpulverige wird trockener sein

als die größeren Knorpel. Zwischen dem Wassergehalt der Knorpelkohle und dem der Feinkohle, wie sie aus dem Trockner kommt, sind Unterschiede im Wassergehalt bis zu 25% festgestellt worden. Man hat deshalb oft direkt in die Tellertrockenapparate Walzen und Siebe eingeschaltet, um größere Knorpel zu zerdrücken. Der Warme- und Feuchtigkeitsausgleich findet teilweise schon in den Transportschnecken, die die Kohle von den Trockenapparaten aus transportieren, statt, hauptsächlich aber in den Sammelräumen, die etwa 40—80 *t* zu fassen vermögen. Hier werden vor allen Dingen Feuchtigkeitsunterschiede ausgeglichen dadurch, daß die noch nicht vollständig getrockneten Knorpel unter Einwirkung der Gesamtwärme noch Wasser ausdunsten und teilweise an die feiner zerkleinerte Kohle abgeben. Neuerdings sind an Stelle der Sammelräume Kühlapparate getreten, in denen eine Mischung der feuchteren Kohlenteile mit den trockeneren unter gleichzeitiger Abkühlung der Kohle selbst erfolgt. Diese Kühlapparate sind teilweise den Tellertrockenapparaten nachgebildet und mit der gleichen Rührvorrichtung versehen, nur daß

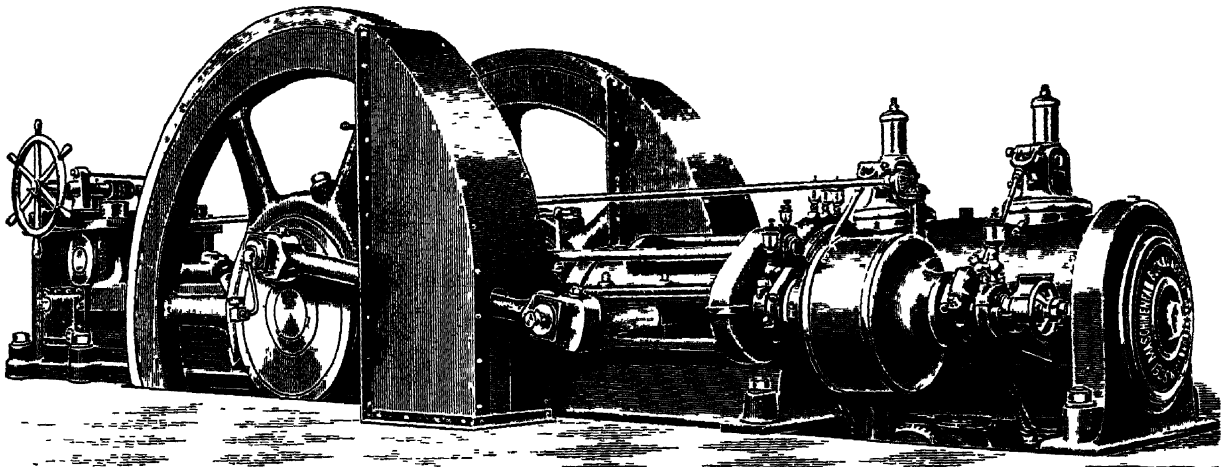



Abb. 217 Moderne Brikettpresse mit Ventilsteuerung der MASCHINENFABRIK BUCKAU A.-G zu Magdeburg.

die Teller nicht geheizt werden Nach Angaben von RICHTER setzt ein Tellerkühlapparat von 13 Tellern in 24^h etwa 300 *t* Kohle durch, die hierbei von einer Temperatur von $80-85^0$ auf etwa 50^0 abgekühlt wird. Auch verschiedene andere Kuhlapparate, teilweise den Rohrentrocknern nachgebildet, sind noch in Gebrauch.

Aus den Kühlapparaten wird die Kohle durch Schnecken den Pressen zugeführt Diese Strangpressen sind sog EXTERsche Pressen (Abb 217) Sie werden durch eine Dampfmaschine angetrieben (rechte Seite) und tragen auf der anderen Seite die eigentliche Presse, der von oben aus dem Vorratsbehälter die getrocknete Kohle zugeführt wird (vgl. auch Abb. 222) Die Dampfmaschinen arbeiten mit 5—12 *Atm.*, neuere sogar mit noch wesentlich höherem Druck und puffen den Dampf mit 1,5—2 *Atm* aus, der dann zum Heizen der Trockenöfen verwendet wird. Seit etwa dem Jahre 1911 hat man begonnen, namentlich im Zusammenhang mit Überlandzentralen, Brikettpressen auch elektrisch anzutreiben, u. zw. wurden auf der Grube Mariannensglück 5 Pressen mit elektrischem Antrieb versehen. Wahrend des Krieges ruhten die Versuche und wurden erst nach dem Kriege wieder aufgenommen. Infolge der geringen Umdrehungszahl der Pressen werden die Motoren nicht direkt mit der Presse gekuppelt Der Trockendampf fur die Kohle wird als Anzapfdampf den Turbinen der Kraftzentrale entnommen. Großere Anlagen dieser Art befinden sich auf der Grube Werminghoff und auch bei den SACHSISCHEN WERKEN in Bohlen bei Leipzig.

Dampfmaschine und Presse sind in einem gemeinsamen schweren Frame vereinigt, zwischen beiden liegt, in großen Lagern angeordnet, eine gemeinsame schwere Kurbelwelle Diese Kurbelwelle tragt an beiden Außenseiten kraftige Kurbelscheiben mit schweren Schwungradern, auf welche die Arbeit des Dampfkolbens wirkt Sie ist in der Mitte zu einer kurzen kraftigen Kurbel ausgebildet, von der die Preßarbeit ausgeht Sie geschieht dadurch, daß der Hub der Kurbel, der je nach der Beschaffenheit der Kohle und der Starke der zu pressenden Briketts 160—250 *mm* beträgt, vermittels einer besonders

kräftig ausgeführten Druckstange auf einen schweren Gleitschlitten – den sog. „Bar“ – übertragen wird, an dessen vorderer Seite der Preßstempel befestigt ist. Vor dem Stempel ist die Pressenform zu einem besonders schweren Gußkörper, dem Preßkopfe, ausgebildet, in welchem die Form gelagert ist.

Der Preßkopf (Abb. 218 und 219) besteht aus den gabelförmigen Pressenwangen *a*, die zwischen sich die um den stählernen Bolzen *b* drehbare Zunge *C* nehmen. Diese Zunge kann an ihrem beweglichen Ende durch die Schraubenspindel *d* gehoben oder gesenkt werden. Im Preßkopf liegt ferner noch der senkrechte Kanal *k* für den Einfall der Kohle. Über ihm ist das Gehäuse der Zuführungswalze *w* angeordnet, das sich oben an den Preßrumpf *R* anschließt.

Die Preßform besteht in einem an beiden Enden offenen Kanal *L* von etwa 1 *m* Länge, dessen Wände durch die Schienen *e* gebildet werden, in den die auswechselbaren, platt geschliffenen Stahl- oder Hartgußschienen *f*, sog. Schwalbungen, eingesetzt sind. Damit ein hinreichender Druck auf die Kohle ausgeübt werden kann, muß innerhalb der Form eine Verengung vorhanden sein. Zu diesem Zweck sind die Schwalbungen so geformt, daß sie an der Stempelseite um einige Millimeter weiter auseinanderstehen als auf ihrer übrigen Länge. Der Übergang der weiteren zur engeren Form heißt

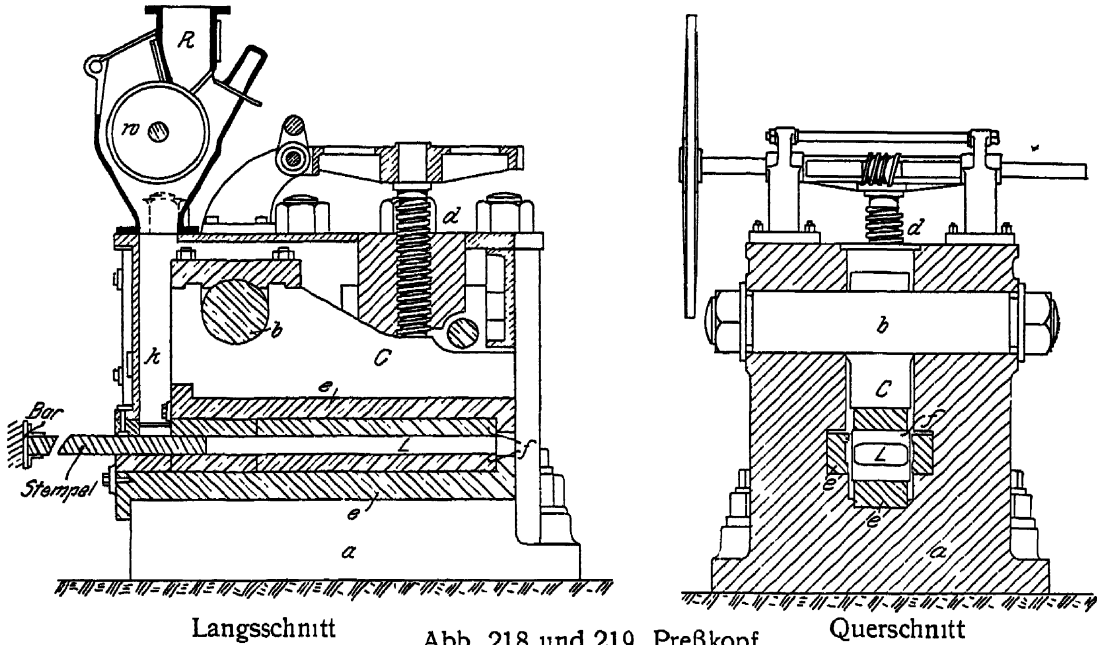



Abb. 218 und 219 Preßkopf

der „Buckel“ des Formzeuges, u. zw. richtet sich die einzuhaltende Differenz der Schwalbungsabstände vor und hinter diesem Buckel nach der Beschaffenheit der zu verpressenden Kohle und der gewünschten Festigkeit der Briketts. Durch eine am Preßkopfe angebrachte Schraubenspindel *d* läßt sich die erwähnte Verengung des Formzeuges während des Betriebes in geringen Grenzen vergrößern oder verkleinern. Der Preßstempel, der mit seinem Querschnitte genau in das weitere Ende des Preßkanals hineinpaßt, schiebt nun das durch die Zuführungswalze *w* geführte Quantum getrockneter Kohle in die Form hinein; so wird bei jedem Vorwärtsgang des Stempels ein Brikett gebildet und beim Rückgange des Stempels der frei gewordene Raum durch ein neues Quantum Kohle ausgefüllt, das beim nächsten Vorwärtsgang des Stempels zu einem zweiten Brikett gepreßt wird und das beim vorhergegangenen Stempelhub entstandene Brikett in der Form vorwärts drückt. Indem so die Briketts mit jedem folgenden Stempelhube um die Länge einer Brikettstärke vorgetrieben werden, werden sie beim Passieren des Buckels nochmals einem Drucke unterworfen, und es entsteht in dem nun folgenden engeren Teile des Formzeuges eine Reibungsarbeit, die den dem Stempel entgegenzusetzenden Gegendruck bedingt.

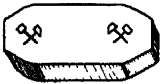



Abb. 220 Brikett

Infolge der großen Reibung werden die Formwände, besonders die Schwalbungen, stark abgenutzt und müssen, je nach Härte und Sandgehalt der Kohle, nach 2 – 14 Tagen entfernt und durch andere ersetzt werden. Die Form wird während des Betriebes, um sie nicht infolge der Reibung zu heiß werden zu lassen, mit kaltem Wasser gekühlt, während sie bei Beginn des Pressens mit Dampf angewärmt wird. Es gibt verschiedene Brikettarten, die bekanntesten sind die gewöhnlichen Salonbriketts von beistehender Form (Abb. 220).

Das Gewicht eines Briketts schwankt zwischen etwa 360 und 380 *g*. Für den Gebrauch in industriellen Feuerungen stellt man, um eine größere Angriffsfläche für die Verbrennungsluft zu bieten, oft kleinere würfelförmige Brikette oder sog. Halbsteine her, die einem der Quere nach halbierten Salonbrikett entsprechen. Es gibt dann ferner noch Brikette in Semmelform, in Eiform u. dgl. mehr. Die Brikette werden durch den Druck des Stempels auf Rinnen von der Brikettpresse aus weitertransportiert, manchmal auf Längen von über 1000 *m*, wobei sie sich abkühlen. Sie kommen dann entweder direkt in die Eisenbahnwagen oder auch auf Stapelplätze, wenn sie nicht sofort

verladen werden. Es muß darauf geachtet werden, daß die Brikette nicht zu heiß in die Wagen geladen oder aufgestapelt werden, da sie sich dann infolge weiterer Selbsterhitzung entzünden könnten. Abb. 221, 222 zeigt die Anlage einer Brikettfabrik.

Die im Naßdienst aufbereitete Braunkohle wird durch ein Transportband nach dem Trockendienst befordert, woselbst die Kohle in dem Vorratsboden V aufgespeichert wird. Von hier aus gelangt sie durch den Fullrumpf R unter Zuhilfenahme von geeigneten Zuführungsapparaten (Führungswalze, Schwingrutsche) in den SCHULZschen Rohrentrockner S und von da durch die Austragerümpfe U in die Transportschnecke M'. Diese führt die Kohle nochmals durch ein Walzwerk und

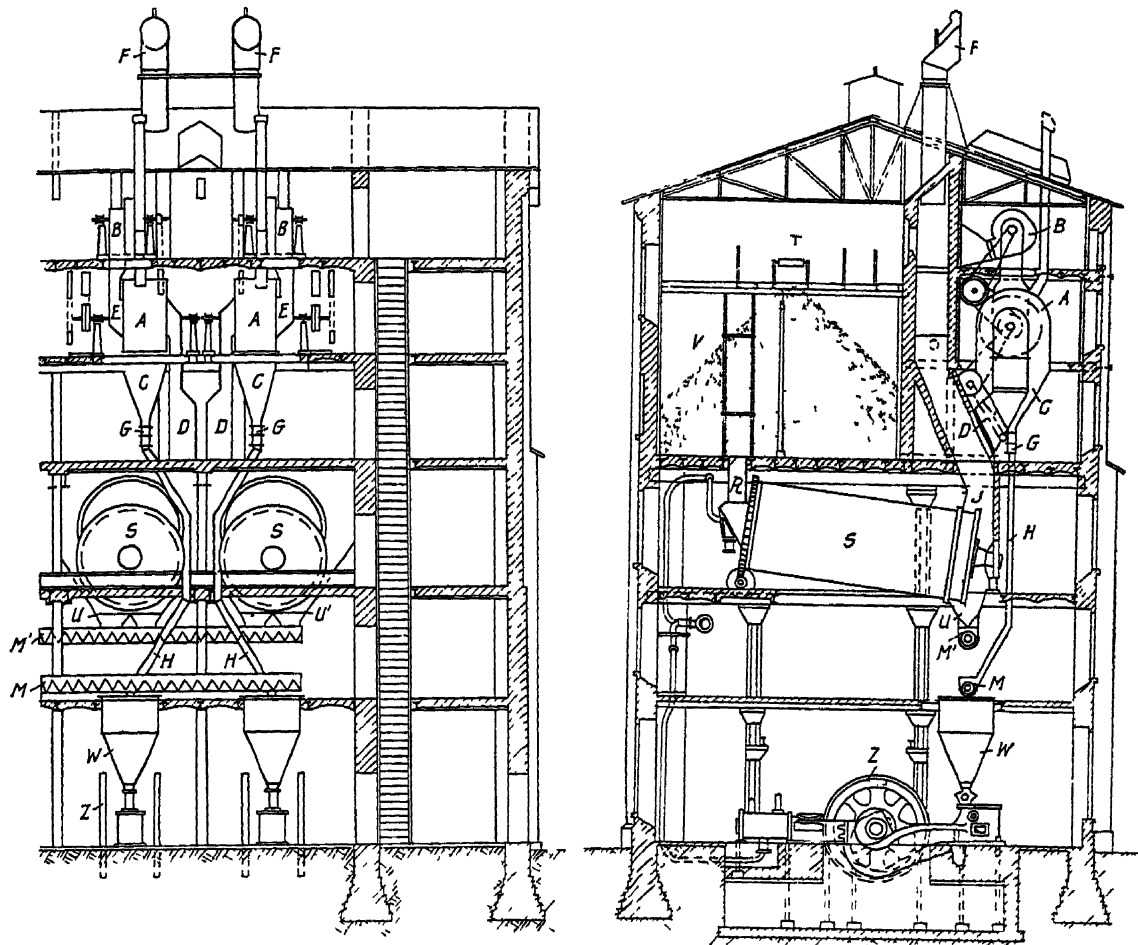



Abb 221 und 222. Trockendienst und Pressenhaus

eine Siebvorrichtung (in der Abb nicht sichtbar) und von da in die in der Abbildung nicht angegebenen Kuhlapparate Von hier aus gelangt sie zu den uber den Brikettpressen Z befindlichen Fullrumpfen W, aus denen durch eine einstellbare Aufgabevorrichtung den Pressen das fur jeden Pressenhub notige Quantum Kohle kontinuierlich zufließt

Die Innenentstaubung der ganzen Anlage erfolgt meistens durch Staubfilterelemente Fur die Wrasenentstaubung sind zahlreiche Systeme in Gebrauch, sowohl nasse als auch trockene

In Abb 221, 222 ist die Entstaubungsanlage, System MICHAELIS, veranschaulicht, ausgefuhrt von der MASCHINENFABRIK BUCKAU, deren Wirkungsweise die folgende ist

Der Exhaustor B saugt den Wrasen aus den Staubkammern J am unteren Ende des Rohrentrockners ab Der Wrasen stromt durch das Rohr D an einer Seite des Staubabscheiders A in das Laufrad des Staubabscheiders ein und verteilt sich auf die Schaufelscheiben des Laufrades Der staubhaltige Wrasen gelangt hier unter die Wirkung einer starken Zentrifugalkraft, wobei die spezifisch schwereren Staubteile nach außen gedrangt und durch Schlitze am Umfang des Laufrades hindurch in das Gehause geschleudert werden, das das Laufrad umschließt. Die Staubteile sinken im Gehause nieder und sammeln sich im Rumpf C

Der entstaubte Wrasen stromt durch das Rohr E nach dem Exhaustor B, der den gereinigten Wrasen erst in eine gemauerte Kammer und von da durch ein Rohr mit aufgesetzter Haube F ins Freie druckt

Der abgeschiedene Staub fallt durch eine mechanisch angetriebene Doppelklappe G in das Fallrohr H und von da in die Preßrumpfschnecke M.

Ein Nachteil bei der Brikettierung der Kohle ist überhaupt die große Staubentwicklung Der Staub ist in der Regel sehr weitgehend getrocknet und mischt sich fast nicht mit Wasser. Er verschmutzt die ganze Gegend und gibt auch Veranlassung zu Branden. Man versucht nach Moglichkeit die Staubbildung zu vermeiden, indem man an den Röhrentrocknern Ausfallkapseln anbringt, die die Kohle erst ausfallen lassen,

wenn die Rohre am tiefsten Punkt des Umlaufs angelangt sind, so daß die Kohle keine große Fallhöhe hat und auch nicht kontinuierlich ausfällt, wie es sonst der Fall ist, wenn die Rohre nicht mit Kapseln versehen sind Zur Entfernung des Staubes, der in Transportschnecken und Preßkanälen entsteht, verwendete man Exhaustoren und BOREAS-Apparate, das sind eiserne Zylinder, in die tangential mit Staub beladener Luftstrom eintritt und zentral austritt. Durch die Zentrifugalwirkung wird dann der Staub an die Wände geschleudert, fällt dort zu Boden und wird dann von Zeit zu Zeit abgezogen. Weitere Mittel zur Staubabscheidung sind Filter, wie sie auch in anderen stauberzeugenden Industrien, Mühlen u. dgl. angewendet werden Zum Filtrieren dienen Filtersäcke oder Schläuche aus Stoff. Durch besondere Abklopfmechanismen wird dafur gesorgt, daß die Filterfläche nicht durch den Staub verstopft wird. Große Fortschritte hat in der letzten Zeit die elektrische Entstaubung gemacht, deren Wirkungsweise bei Blei (Bd. **II**, 464) und besonders unter Elektrofilter geschildert ist. Hier sei nur erwahnt, daß eine Brikettfabrik mit etwa 1000 *t* Tagesleistung an Strom für das Elektrofilter etwa 50 *kW* verbraucht. Die verwendete Spannung ist ungefähr 30 000 – 50 000 *V* Gleichstrom. Der trockene niedergeschlagene Staub wird dann den Pressen wieder zugeführt oder kann auch zur Staubfeuerung verwendet werden (*Braunkohle* **1927**, 6, 61). Es werden allein nach dem COTTRELL-LURGI-Verfahren jährlich etwa 75 000 *t* Kohlenstaub, vor allem Braunkohlenstaub, niedergeschlagen. Solche Entstaubungsanlagen werden von der LURGI-APPARATEBAU-G. M. B. H., ferner auch von den SIEMENS-SCHUCKERT-WERKEN nach einem anderen System und von der OSKI-Gesellschaft eingerichtet (vgl. auch *Braunkohle* **23**, 745).

Es waren allein im Jahre 1926 35 Schlotentstaubungen in Brikettfabriken eingebaut. Der bei den Entstaubungen, namentlich bei den elektrostatischen Entstaubungen entfallende Staub ist genügend fein, um ohne vorherige Mahlung bei der Staubfeuerung verwendet zu werden. Der Staubgehalt der Brikettierkohle ist so groß, daß die für Staubfeuerung nutzbar zu machende Menge 15 – 30% der Brikettierkohle betragt.

Es sind ferner Versuche gemacht worden, die großen Wärmemengen, die im Wasserdampf des Wrasens enthalten sind, zur Krafterzeugung oder Vorwärmung der Kohle nutzbar zu machen. Bis jetzt haben sich aber diese Verfahren noch nicht im größeren Maßstabe eingeführt.

Die Brikette erfreuen sich einer zunehmenden Beliebtheit, was auch aus der Steigerung der Produktion hervorgeht. Während im Jahre 1871 nur 28 Brikettpressen vorhanden waren, die etwa 300 000 *t* Kohle brikettierten, wurden im Jahre 1926 über 70 000 000 *t* Kohle brikettiert und daraus etwa 34 000 000 *t* Brikette hergestellt. Zur Herstellung einer Tonne Brikette sind etwa erforderlich 0,8 *t* Heizkohle zum Betrieb der Brikettpressen und zur Erzeugung des Heizdampfes und 2,2 *t* grubenfeuchte Brikettkohle

Statistik.

Im deutschen Braunkohlenbergbau werden einschließlich der Übertagebetriebe, wie Brikettpressen, Schwelereien u. dgl., etwa 100 000 Arbeiter beschaftigt. Die Braunkohlenforderung der Welt hat sich in den letzten Jahren folgendermaßen entwickelt

Braunkohlenforderung		Entwicklung (1913 = 100)	Braunkohlenforderung		Entwicklung (1913 = 100)
Land	1926	1926	Land	1926	1926
	1000 *t*	%		1000 *t*	%
1 Deutschland	139 877	160,3	Transport	170 282	
2 Tschechoslowakei	18 799	81,7	9 Polen . .	68	35,4
3 Deutsch-Osterreich	2 911	111,1	10 Bulgarien	1 200	344,8
4 Ungarn	5 822	97,8	11. Griechenland	150	–
5 Frankreich	1 056	132,0	12. Rußland	1 000	34,1
6 Holland	300	–	13 Ver Staaten v Amerika	2 500	531,9
7. Italien	1 163	166,3	14 Canada	3 389	1756,0
8 Spanien	354	128,0	15 Andere Lander .	200	80,0
Transport	170 282		Weltbraunkohlenforderung	178 789	143,0

Braunkohlenlager in Deutschland
(nach FURTH, Braunkohle und ihre chemische Verwertung S. 2)

Die Braunkohlenvorräte Deutschlands werden auf etwa 25 Milliarden t geschätzt.

Wirtschaftsbezirk	Gewinnbar im Tagebau			Gewinnbar im Tiefbau			Gesamtvorräte	Anteil am Gesamtvorrat Deutschlands	Davon gewinnbar	
	Vorräte in 1000 t	Förderung im Jahre 1920 in 1000 t	Lebensdauer der Lagerstätten in Jahren	Vorräte in 1000 t	Förderung im Jahre 1920 in 1000 t	Lebensdauer der Lagerstätten in Jahren	in 1000 t	%	im Tagebau %	im Tiefbau %
Niederrhein	2 315 350	30 487	75	1 382 000	100	13 820	3 697 350	16,65	62,6	37,4
Westerwald	–	–	–	105 000	296	354	105 000	0,47	–	100,0
Oberhessen	20 200	300	67	54 000	627	86	74 200	0,33	27,2	72,8
Niederhessen	37 090	400	93	123 800	813	152	160 890	0,72	23,1	76,9
Braunschweig-Magdeburg	298 990	4 791	62	1 311 330	2 340	560	1 610 320	7,25	18,5	81,5
Thüringen-Sachsen	5 928 980	31 990	186	2 732 150	8 838	310	8 661 130	39,02	68,4	31,6
Niederlausitz	568 340	22 789	25	4 655 830	1 088	4 300	5 224 170	23,53	10,8	89,2
Oberlausitz	874 710	2 234	390	946 740	1 937	488	1 821 450	8,26	51,6	48,4
Oder	40 010	77	520	430 590	723	596	470 600	2,12	8,5	91,5
Oberbayern und Oberpfalz	53 960	1 548	35	315 260	500	630	369 220	1,66	14,6	85,4
Deutsches Reich	10 137 630	94 616	–	12 056 700	17 262	–	22 194 330	100,00	–	–

Braunpreßkohlen- (Brikett-) und Naßpreßsteinfabriken

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter	Verbrauch an Braunkohlen		Erzeugung von: Braunpreßkohlen (Briketts)		Erzeugung von: Naßpreßsteinen	
			1000 M. bzw. RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M. bzw. RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M. bzw. RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M. bzw. RM
1913	263	20 069	24 540	44 907,8	84 745	21 498,3	174 396	478,4	3874
1917	237	20 586	36 373	45 829,7	150 840	21 540,7	295 154	324,8	5483
1922	235	39 392		58 526,4		29 045,5		376,2	.
1923	239	35 902		52 255,2		26 533,2		320,9	
1924	223	30 409	47 964	57 963,1	159 736	29 221,8	331 817	178,0	1891
1925[1]	–	—		.	.	33 631,3[2]		.	.

[1] Vorläufige amtliche Feststellung
[2] Einschließlich Naßpreßsteine

Jahr	Bezirk ostlich der Elbe[2]	Bezirk Mitteldeutschland westlich der Elbe einschließl Kassel[1], [3]	Bezirk Koln nebst Westerwald und Land Hessen[4]	Bezirk des rechtsrheinischen Bayerns[1] Braunkohle	Bezirk des rechtsrheinischen Bayerns[1] Pechkohle
	in 1000 t				
	Braunkohlenforderung				
1900	38 319		5 100	34	648
1905	44 393		7 896	122	694
1910	54 511		12 597	650	841
1913	25 846	38 635	20 256	948	948
1917	24 991	44 076	24 318	1064	823
1918	24 811	46 425	26 460	999	801
1919	23 385	42 158	24 380	1224	823
1920	27 119	50 451	30 298	1592	846
1921	31 173	54 416	34 110	1589	926
1922	36 699	59 074	37 455	1701	957
1923	34 509	55 677	24 019	1658	916
1924	36 411	55 294	29 338	1283	1154
1925	39 752	57 783	39 533	1128	1041
1926	36 714	56 715	40 235	1065	1144
	Braunkohlenbrikettherstellung				
1900	5 230		1275	–	
1905	10 910		2021	–	
1910	11 492		3640	–	
1913	7 135	8 059	5825	75	
1917	6 959	8 746	5702	63	
1918	7 106	9 563	6044	42	
1919	5 779	7 860	5640	97	
1920	6 979	10 071	6664	118	
1921	8 415	11 845	7544	173	
1922	9 070	12 535	7577	188	
1923	8 811	12 443	5230	198	
1924	9 849	13 314	6604	157	
1925	11 085	13 431	8997	144	
1926	11 235	13 468	9476	164	

Die Entwicklung des deutschen Braunkohlenbergbaus in großen Zugen ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich

Jahr	Forderung	Brikett-erzeugung	Naßpreßstein-erzeugung	Grudekoks
	t			
1885	15 355 000			
1890	19 053 000			
1900	40 498 000	6 505 000		
1910	69 547 000	15 016 400	495 400	414 700
1920	111 888 000	23 539 000	343 000	378 300
1926	139 877 000	33 942 620	108 700	434 500

Literatur: KLEIN, Handbuch fur den deutschen Braunkohlenbergbau Verlag von W Knapp, Halle a S — RICHTER und HORN, Die mechanische Aufbereitung der Braunkohle Verlag von W Knapp, Halle a S — F JUNEMANN, Die Brikettindustrie Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig — E ERDMANN-DOLCH, Die Chemie der Braunkohle Verlag von W Knapp, Halle a S — H BLEIBTREU, Kohlenstaubfeuerungen Verlag Julius Springer, Berlin — Jahresberichte des deutschen Braunkohlenindustrievereins Halle a. S — FURIH, Braunkohle und ihre chemische Verwertung Verlag Steinkopff, Leipzig und Dresden — NOTHING, Der deutsche Braunkohlenbergbau Verlag Knapp, Halle a S

E Graefe.

[1] Nach Angaben der Syndikate — [2] Seit 1922 einschließlich der ostsachsischen Braunkohlenwerke — [3] Bis 1921 einschließlich der ostsachsischen Braunkohlenwerke — [4] Nach Angaben des Vereines fur die Interessen der Rheinischen Braunkohlenindustrie, Koln, 1926 Angaben des Rheinischen Braunkohlen-Syndikates.

Braunkohlenschwelerei befaßt sich mit der Verarbeitung von bitumenreicher Kohle (Braunkohle). Durch Erhitzen (Schwelen) entstehen Braunkohlenteer und Schwelgase, als Rückstand hinterbleibt der Grudekoks. Der Teer wird dann an Ort und Stelle weiterverarbeitet, wobei als wertvollstes Produkt Paraffin erhalten wird. Des weiteren wird auch aus besonders bitumenreicher Kohle durch Extraktion das Braunkohlenbitumen, Montanwachs, gewonnen.

Das Schwelen von bituminosen Körpern ist eine schon lange bekannte und geübte Kunst, wenn sie sich früher auch fast ausschließlich auf die Destillation von Holz beschränkte Schon im 17. Jahrhundert begann man in England, auch andere Bitumina als bituminöse Kohle zu destillieren. Wenn man auch schon Mitte des 18. Jahrhunderts in Deutschland Steinkohlen destillierte, so begann doch die systematische Verkokung erst mit der Verwendung des dabei gewonnenen Gases zu Leuchtzwecken. War bei der bisherigen Arbeitsweise der trockenen Destillation die Gewinnung des festen oder gasförmigen Produktes der Hauptzweck, so suchte JAMES YOUNG (*Petroleum* **1910**, 2) schon Ende der Vierzigerjahre des vorigen Jahrhunderts systematisch durch Schwelen von bituminösen Kohlen ein flüssiges Destillat zu erzeugen. Er verwendete zu seinen Versuchen ein Mineral, das sich am Torbane Hill in Schottland fand und etwa ein Mitteldiug zwischen einem sehr bitumenreichen Schiefer und einer bituminösen Kohle darstellte. In der Folge fand man an verschiedenen Stellen in England und Schottland sowohl wie in Amerika ähnliche bituminöse Mineralien wie bituminöse Schiefer (s. Schieferöle), die bei der trockenen Destillation größere Mengen flüssiger Destillate lieferten.

Zu gleicher Zeit wie die schottische Industrie entstand auch in Deutschland eine kleine Schwelindustrie am Rhein in Beuel bei Bonn, die von der dort gefundenen Braunkohle ausging. In der Mitte der Fünfzigerjahre wurden Schwelereien auch im mitteldeutschen Braunkohlengebiet errichtet. Im Jahre 1855 wurde die erste Gesellschaft für diesen Zweck, die „SACHSISCH-THÜRINGISCHE AKTIENGESELLSCHAFT FUR BRAUNKOHLENVERWERTUNG" gegründet, die jetzt mit den RIEBECKschen MONTANWERKEN verschmolzen ist Es folgte dann die noch jetzt bestehende WERSCHEN-WEISSENFELSER BRAUNKOHLEN-A-G, und im Jahre 1858 gründete RIEBECK, der Organisator der Braunkohlenteerindustrie, seine erste Schwelerei. Die junge Industrie hatte schwere Kämpfe zu bestehen. Wenn sie anfänglich auch ein Monopol auf die Gewinnung von Leuchtölen hatte, so wurde dieses gebrochen, als im Jahre 1859 die ersten Petroleumquellen in Amerika erbohrt wurden. Nur auf Paraffin besaß, wenigstens zunachst noch, die Braunkohlenteerindustrie eine monopolartige Stellung. Sehr zustatten kam es der Industrie, daß es Ende der Sechzigerjahre gelang, die schweren Braunkohlenteerole fur Olgaserzeugung zu verwerten. Namentlich seit die Eisenbahn zur Beleuchtung ihrer Wagen das Olgas verwendete, war für eine gewisse Stetigkeit im Absatz dieser Ole gesorgt Der Verwendungskreis dieser Ole wurde erweitert, als gegen Ende des 19 Jahrhunderts die schweren Braunkohlenteerole zur Carburation von Wassergas und zum Beginn des 20. Jahrhunderts zum Betrieb von Dieselmotoren Benutzung fanden Die erzeugten Mengen konnen sogar bei weitem den Bedarf nicht decken. Die Ziele der Braunkohlenschwelerei und Teerverarbeitung sind jetzt teilweise grundverschieden von denen bei der Gründung der Industrie. So spielt die Gewinnung von Leuchtölen nur noch eine ganz untergeordnete Rolle Der fruher wenig verwertete und auf die Halde gefahrene Grudekoks ist zu einem Hauptprodukt geworden Das Paraffin, wesentlich im Preis gesunken, hat viel von seiner ursprünglichen Bedeutung fur die Industrie verloren, wenn es auch immer noch ein Hauptprodukt ist. Die schweren Ole dagegen, die sich manchmal zu Tausenden von Tonnen in den Fabriken anhauften und schwer abzusetzen waren, sind jetzt ein begehrter Artikel Uber den gegenwartigen wirtschaftlichen Stand der Schwelindustrie wird am Ende des Abschnitts noch einiges

gesagt werden. Hingewiesen sei hier nur auf die im Werden begriffene Industrie der Umwandlung von Braunkohle in Kohlenöle, der sog. Verflüssigung der Kohle, die unter Kohlenveredlung eingehend behandelt werden wird.

Das Schwelen.

Um aus der Braunkohle flüssige Destillate zu erhalten, ist es nötig, sie bis zu ihrer Zersetzung zu erhitzen. Wie schon oben erwähnt (s. Braunkohle, **II**, 574), besteht die Kohle aus verschiedenen Komponenten, wie Kohlensubstanz, Bitumen, Wasser, Asche. Während die beiden letzteren ohne Bedeutung für den Schwelprozeß sind, insofern als sie keine wertvollen Destillate geben, liefern die beiden ersteren Öldestillate. Die qualitativ besten Destillate ergibt das Braunkohlenbitumen, das, wie gleichfalls früher erwähnt wurde, aus Wachs, Harz und anderen z. Z. noch nicht isolierten Korpern besteht. Das wertvollste und paraffinreichste Destillat liefert von den Bitumenbestandteilen das Wachs. Das Harz liefert ein minderwertiges, an Harzöl erinnerndes Destillat, und die aus den übrigen Bestandteilen hervorgehenden Produkte stehen gleichfalls dem Wachsdestillat an Güte nach. Auch die eigentliche Kohlensubstanz liefert Destillate, die aber verhältnismäßig schwer und kreosotreich sind.

Es kommt jedoch nicht nur auf die Art der die Kohle zusammensetzenden Substanzen an, die die Art des Teers bestimmen, sondern auch auf den Schwelvorgang selbst, ob er bei hoher oder niederer Temperatur geschieht, ob mit oder ohne Hilfe von inerten Gasen, die die Destillationsprodukte wegführen, sowie auf die Geschwindigkeit des Schwelens; man kann so aus ein und derselben Kohle sehr verschiedene Teere gewinnen.

Braunkohlenteere, die bei sehr tiefer Schweltemperatur gewonnen wurden, werden auch als Braunkohlen-Tieftemperaturteere oder Braunkohlenurteere bezeichnet. Es sei jedenfalls darauf hingewiesen, daß zwischen diesen Tieftemperaturteeren und den Schwelteeren kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Je niedriger die Temperatur war, bei der der Braunkohlenteer entstand, umsoweniger gecrackt werden die Kohlenwasserstoffe sein. Es werden wenig aromatische Bestandteile (von Phenolen abgesehen, die sich auch im Urteer finden und deren Gegenwart durch die chemische Natur der verwendeten Kohle bedingt wird) wie Benzol und seine Homologen, Naphthalin, aber mehr nur teilweise gecrackte Abbauprodukte des Montanwachses sich in solchen Tieftemperaturteeren befinden. Je höher der Teer bei seiner Entstehung erhitzt war, umsomehr werden die Säuren des Montanwachses zu Kohlenwasserstoffen abgebaut sein.

Beim Schwelen kann man leider die Kohle nicht so destillieren, daß man die Destillate der Kohlensubstanz einerseits und die des Bitumens andererseits gesondert erhält. Beide sind gemengt und müssen auch gemengt weiterverarbeitet werden. Die Kohle kommt grubenfeucht, wie sie gewonnen wird, zum Verschwelen und erfahrt hochstens insofern eine Aufbereitung, als sie erst durch Knorpelbrecher zerkleinert wird, falls sie sehr viel Knorpel enthalten sollte.

Schwelofen nach ROLLE. Die ersten Schwelofen waren liegende Eisenzylinder von 2,5 – 3 *m* Länge, 70 – 80 *cm* Breite und 36,5 *cm* Hohe. Das eine Ende der Retorte, durch das sie gefullt und entleert wurde, war durch einen Deckelverschluß, der durch Keile an die Retortenwand gepreßt wurde, verschlossen, das andere Ende trug das Abzugsrohr, das die entwickelten Gase und Dämpfe der Kondensation zufuhrte. 10 – 12 solcher Öfen waren in einer Batterie vereinigt und hatten eine gemeinsame Feuerung. Technisch war diese Art der Schwelung noch verhaltnismaßig unvollkommen, und man versuchte verschiedentlich, die Apparate zu verbessern. Eine Reform, die die meisten Anspruche erfüllte, war der ROLLEsche Ofen, der sich auch noch bis jetzt, wenn auch mit Änderungen, in der Industrie erhalten hat. Er hat den Vorteil, daß er einen Dauerbetrieb gestattet, während die früheren Retorten absatzweise arbeiteten.

Dadurch wird weniger Arbeitskraft und Feuerungsmaterial gebraucht und wesentlich mehr durchgesetzt, als bei den liegenden Retorten möglich war. Untenstehende Abb 223 zeigt den Längsschnitt durch einen solchen ROLLEschen Ofen.

Der Ofen stellt einen Schacht in Form eines hohlen Mantels vor. Der äußere Mantel besteht aus feuerfestem Stein und ist mit Feuerzügen versehen, durch die die Feuergase streichen. Der innere Mantel besteht aus einer Reihe von jalousieartig übereinandergreifenden konischen Ringen oder Kegelabschnitten, wie sie in den Abb. 224–227 dargestellt sind. Zwischen dem äußeren geheizten Schamottemantel und dem inneren Aufbau der Schwelringe gleitet die zu schwelende Kohle hinab und wird dabei immer höheren Hitzegraden ausgesetzt. In

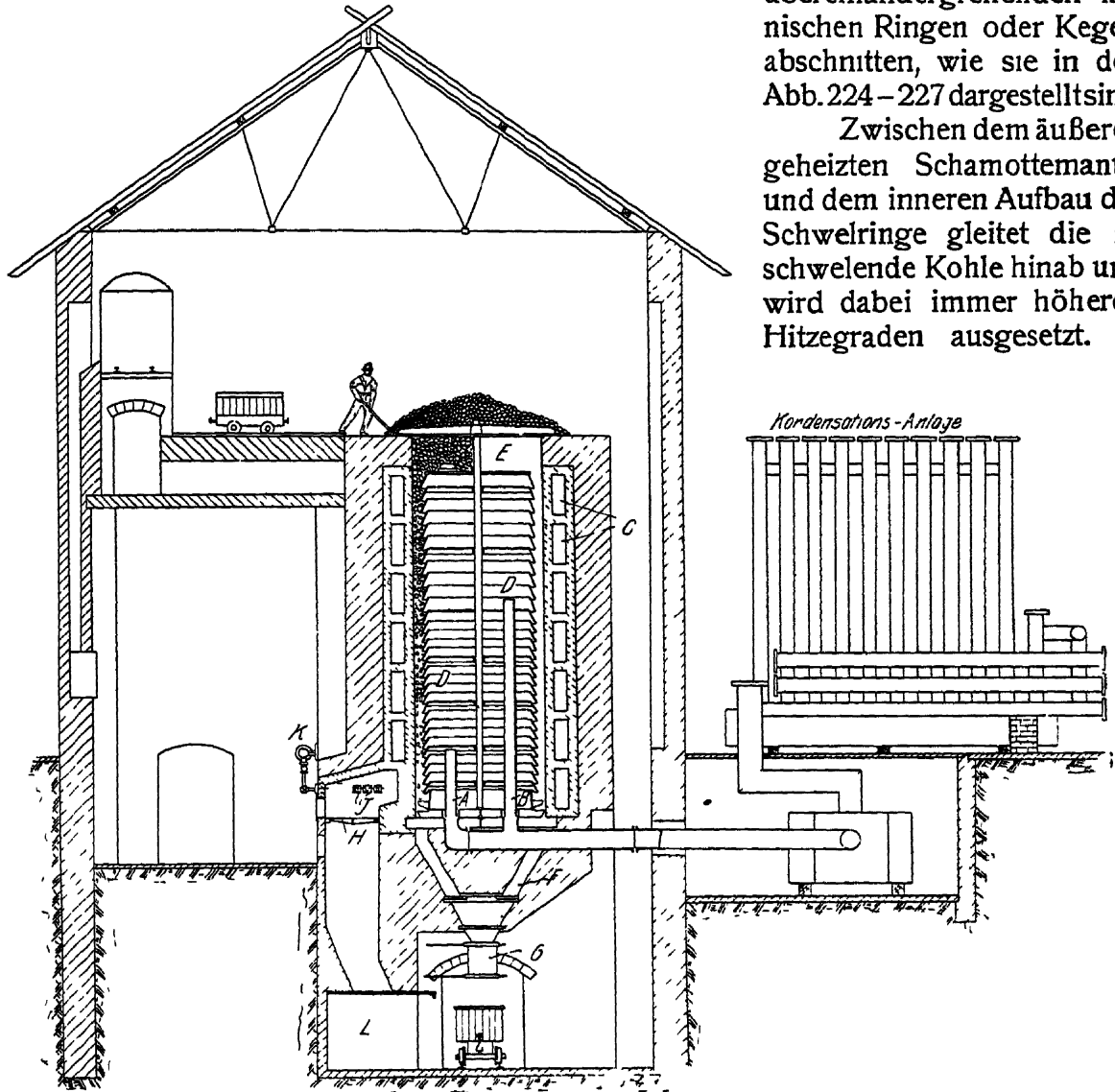



Abb 223 Schwelanlage mit Kondensation
A und *B* Ableitungsrohre fur die Destillationsprodukte, *C* Feuerzuge, *D* Schwelglocken, *E* Glockenhut, *F* Zylinderkonus, *G* Kokskasten, *H* Feuerraum, *I* Schlitze fur die Gaszufuhr, *K* Gasleitung; *L* Aschenabzug

dem oberen Teil des Schwelofens verdampft die Grubenfeuchtigkeit der Kohle, dann beginnt das leichtzerlegbare Wachs zu destillieren und geht in paraffinartige Korper uber, und schließlich wird die eigentliche Kohlensubstanz unter Koksbildung zerlegt. Am oberen Ende ist die Reihe der Schwelglocken durch den Glockenhut (Abb 228) geschlossen, der verhindert, daß die Kohle in den Innenraum der Schwelglocken fällt

Das untere Ende des Schwelofens wird durch einen eisernen oder gemauerten Konus geschlossen, welcher am Ende einen durch Doppelschieber verschließbaren Raum von etwa 50 *l* Inhalt tragt, der zur Entleerung des Schwelofens dient Die Hohe der Schwelöfen betragt 6–10 *m*. Neuerdings geht man bis zu 13 *m*. Der Durchmesser ist 1,57 oder 1,88 *m* (5 oder 6 Fuß), weshalb man auch von

5- oder 6füßigen Ofen spricht. Da der Inhalt des Schwelofens beim Schwelen unter schwachem Unterdruck steht, so muß es verhütet werden, daß aus den Feuerungszügen Feuergase mit in das Innere des Schwelofens geraten. Einmal konnten, wenn die Feuergase überschüssigen Sauerstoff enthalten, Schwelkohle oder Koks oder gar Teerdämpfe mit verbrennen, zum anderen wird dadurch die Gefahr der Explosion gegeben. Um einen dichten Abschluß zu erzielen, formt man deshalb die Schamottesteine so, daß sie mit Nut und Falz ineinandergreifen, wie es die Abbildung eines Steines zeigt (Abb. 229). Besonderes Augenmerk muß auch auf die Zusammensetzung

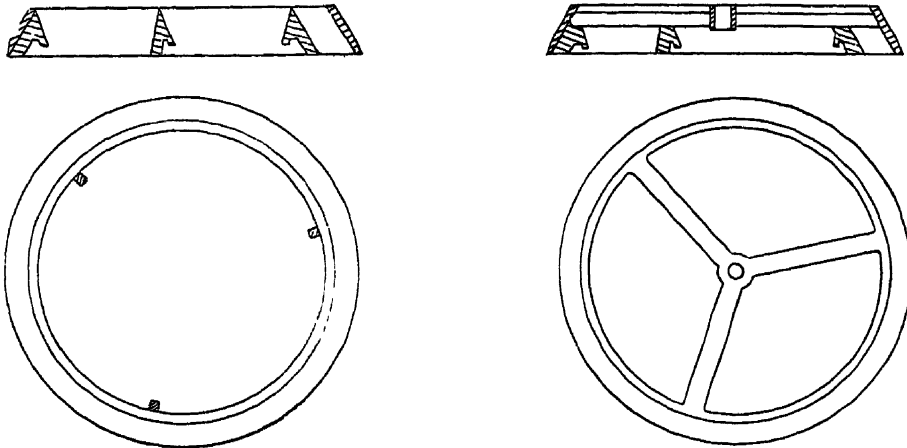



Abb. 224—227. Schwelringe

der feuerfesten Steine gerichtet werden. Da die Flugasche der Braunkohlen basisch ist, so müssen, um die Bildung leichtschmelzbarer Silicate durch Einwirkung der basischen Asche auf das Schamottematerial zu vermeiden, die Steine gleichfalls basisch sein.

Der ROLLE-Ofen hat außer seinen Vorteilen, als da sind vor allem Fehlen bewegter Teile, kontinuierliches Arbeiten, geringer Bedarf an Bedienungspersonal, schwerwiegende Nachteile. Der wichtigste ist der geringe Durchsatz an Kohle. Ein ROLLE-Ofen setzt im ganzen Jahr noch nicht so viel Kohle durch, wie sein Anschaffungswert beträgt Der ROLLE-Ofen hat eine große Anzahl von Entwicklungsstufen durchgemacht (vgl THAU, Braunkohlenschwelofen) Im Prinzip ist er aber derselbe geblieben So ist der ROLLE-Ofen wesentlich erhöht worden, nach LIMBERG bis zu Höhen von über 13 *m* mit einem Einbau von 58 Glocken Ferner hat man den ROLLE-Ofen im oberen Teil nicht mit einem Schamotte-, sondern mit einem eisernen Heizmantel versehen, dadurch ist die wenig günstige Ausnutzung der Abgase zum Vortrocknen besser geworden, und der Durchsatz der ROLLE-Öfen konnte so auf etwa 5 *t* am Tage erhöht und die Unterfeuerung auf wenige Prozent der durchgesetzten Kohle herabgesetzt werden. Wenn die Kohle nicht sehr wasserreich war, kam man sogar ohne jede Unterfeuerung aus.

Abb. 228 Glockenhut
a Mannloch, *b* Offnung fur die Zylinderachse, *c* Deckel des Glockenhuts

Abb 229
Stein des Schwelofens

Die Erkenntnis, daß die Hauptarbeit des Schwelofens in der Trocknung der Kohle besteht (THAU, *Braunkohle* **1925**, 1 ff), da die eigentliche Schwelung, die bei etwa 850—900° einsetzt, so gut wie gar keine Warmezufuhr erfordert, hat dazu gefuhrt, daß man systematisch dazu übergegangen ist, die Braunkohle vorzutrocknen. Ein ROLLE-Ofen, der mit Braunkohle beschickt wurde, die etwa 15—20% Wasser enthalt, kann auf den 2—3fachen Durchsatz eines Ofens gebracht werden, der mit grubenfeuchter Braunkohle von 50—55% Wasser beschickt wird. Ein Werk ist

schon dazu übergegangen, die Kohle in einem Feuergastrockner von 900 *t* Tagesleistung auf etwa 18% Wasser vorzutrocknen: der Tagesdurchsatz der Schwelöfen ist dadurch von 4,5 *t* auf 12 *t* gestiegen. Außer der Erhöhung der Teerausbeute hat das den Vorzug, daß man mit reiner Gasfeuerung ohne Zusatzfeuerung auskommt, ja sogar noch einen Überschuß an Schwelgas hat. Ein wesentlicher Nachteil des mit Rohkohle beschickten ROLLE-Ofens ist ferner, daß man, um die Kohle zu trocknen und zu schwelen, die an der Seite der Schwelglocken herabgleitet, durch die an der Schamottewand herabgleitende Kohle große Wärmemengen hindurchsenden muß, was durch ein Hochheizen des Schwelofens im unteren Teil erfolgen muß. Es resultiert dadurch einmal eine Überschwelung des Koks, der an der Schamottewand herabgleitet, und zu gleicher Zeit eine unerwünschte Zersetzung des Teers. Der gewöhnliche Grudekoks enthielt also überschwelten und schlecht brennenden Koks, der von der Schamottewand stammt, und unterschwelten, also nicht genügend entteerten Koks, der von der Seite der Schwelringe herrührt. Durch neuere Schwelofenkonstruktionen (vgl. später) hat man diesen Übelstand wesentlich vermindert. Einen Weg glaubte man gefunden zu haben durch die Anwendung von Drehrohröfen, die schon vor Jahrzehnten versucht worden sind. Hier gelingt es tatsächlich, die Zersetzung des Teeres zum großen Teil zu vermeiden und die Braunkohle bei viel niedrigerer Temperatur abzuschwelen, da eine ständige Vermischung der hocherhitzten Kohle, die von der Wand des Ofens kommt, und der kälteren Kohle aus dem Inneren des Ofens stattfindet. Namentlich in der Steinkohlenindustrie hat man versucht, diese Öfen einzuführen, aber bis jetzt mit wenig Erfolg. In der Braunkohlenindustrie haben sie sowieso nicht Fuß fassen können, vor allem wegen der Staubentwicklung. Der Staub wird durch die Wasserdämpfe und Schwelgase zum Teil mitgeführt, schlägt sich mit dem Teer nieder und macht ihn minderwertig. Außerdem leiden die Schwelöfen daran, daß sie erhitzte bewegte Teile und infolgedessen eine größere Abnutzung haben als die ROLLE-Öfen.

Die Beheizung der Schwelöfen fand früher ausschließlich mit Kohle statt, die auf Planrosten, wie sie Abb. 223 zeigt, verbrannt wurde. Jetzt arbeiten wohl fast alle Schwelöfen mit gemischter Gas- und Kohlenfeuerung, soweit sie nicht mit reiner Gasfeuerung betrieben werden. Die Gasfeuerung hat vor allem den Vorzug, daß man die Wärmeerzeugung nicht auf einen Punkt des Schwelofens, nämlich das untere Ende, zu verlegen braucht, sondern daß man das Gas auch in die hoheren Feuerzüge einleiten kann, wodurch eine Schonung der Ausmauerung des Schwelofens und eine Erhohung der Leistung erzielt wird Durch die Vermehrung des Durchsatzquantums ist wiederum umgekehrt die Gasproduktion eines Ofens, der früher 400—500 m^3 Gas lieferte, auf 600—700 m^3 gesteigert worden, so daß bei den neueren Konstruktionen der Schwelofen das Gas oft allein zur Beheizung der Schwelzylinder ausreicht.

Betrieb der Schwelofen Die Schwelöfen werden fast immer batterieweise aufgestellt, indem man eine großere Anzahl, gewohnlich 10—12 Stück, in eine lange Reihe nebeneinanderstellt, oft auch zwei solcher Reihen parallel in einem Schwelhaus unterbringt. Die Kohle wird durch Aufzüge oder Seilbahnen auf den Schwelboden, in dem sich die oberen Mündungen der Schwelofen befinden, geschafft und auf den Schwelofen ausgekippt, dergestalt, daß die obere Mündung immer durch einen Berg von Kohle verschlossen ist, der dadurch einen Abschluß gegen die Luft darstellt (Abb 223). Man trägt Sorge, daß großere Kohlenstucke vorher zerkleinert werden und grobere Verunreinigungen, wie Grubenholz, entfernt werden, da sie sonst Anlaß zur Verstopfung des Ofens geben konnen, betragt doch der Zwischenraum zwischen Zylinderwand und dem Gestell der Schwelglocken nur etwa 8—10 *cm*

Die zu verschwelenden Kohlen haben durchschnittlich einen Wassergehalt von 40—50%. Dieser Wassergehalt wird zum großen Teil schon im oberen Drittel des

Schwelofens abgetrieben und zieht durch das längere Ableitungsrohr ab. Die übrigen Destillationsprodukte, wie Schwelgas und Teerdämpfe, gehen hauptsächlich durch das kurzere Abzugsrohr *A* zur Kondensation, nachdem sich die beiden Rohre vorher vereinigt haben. Nach Versuchen von GRAEFE (*Braunkohle* **1905**, 385) bestehen die vereinigt abziehenden Destillationsprodukte aus etwa 80% Wasserdampf (dem Volumen nach), 18% Schwelgas und 2% Teerdampf. Das Gemisch wird der Kondensationsanlage zugefuhrt, um Wasser- und Teerdämpfe niederzuschlagen. Die Kondensationsanlage besteht aus einer größeren Anzahl von Rohren aus dünnem Blech, die im Freien stehen und durch die Luft allein abgekühlt werden. Diese Rohre haben anfänglich einen Durchmesser von 50—60 *cm* und verjüngen sich nach und nach auf 20 *cm*. Man rechnet für jeden Schwelofen von 6 Fuß Durchmesser eine Kühlfläche von 60—80 m^2. An sich würde eine geringere Kuhlfläche genugen. Der Zweck der Destillationsanlage ist aber nicht allein, die Gase abzukühlen, sondern auch die Teernebel niederzuschlagen. Dazu ist es nötig, die Gase einen möglichst langen, mit vielen Knickungen versehenen Weg zu führen, um das Absetzen zu begünstigen. Es ist möglich, das Niederschlagen der Dämpfe zu beschleunigen, wenn man nach Kondensation des Wasserdampfes auf mechanische Weise die Gase in Berührung mit viel Oberfläche bringt. Das geschieht jetzt in den meisten Schwelereien durch Anwendung von rotierenden Teerwäschern, in denen mit Braunkohlenteer selbst die schon im Gas vorhandenen Teernebel ausgewaschen werden. Da gleichfalls in fast allen Schwelereien die später zu beschreibende Gewinnung von Leichtöl aus dem Schwelgas eingebaut ist, bei der durch schwere Teeröle die Leichtoldämpfe ausgewaschen werden, so besteht keine Gefahr, daß mit dem Schwelgas etwa unkondensierter Teer mitgenommen und in der Feuerung verbrannt wird, weil das Waschöl auch die Teernebel mit auswäscht.

In gleicher Weise wie der Kohlenstaub aus den Schwaden der Trockenapparate von Brikettfabriken auf elektrischem Wege abgeschieden wird (s. Abschnitt Braunkohle, S. 586), kann man auch die Teernebel aus Gasen abscheiden. Das Verfahren, wie es unter anderem von der LURGI, G. M. B. H., ausgeführt wird (COTTRELL-MOLLER), ist schon in mehr als 20 Einzelanlagen in Deutschland zur Ausführung gekommen (vgl auch *Stahl u. Eisen*, **1926**, Nr. 52) Pro 1000 m^3 Gas werden etwa 1,4 *kWh* gebraucht, das ist wesentlich weniger als bei der mechanischen Entteerung notig ist, wo der Kraftbedarf etwa das 5—10fache betragt. Der Endgehalt der behandelten Gase an nebelförmigem Teer kann bis auf 0,01 *g* auf diese Weise herabgesetzt werden. Auch die neuen großen Schwelanlagen mit den Öfen der KOHLEVEREDLUNGS-A.-G. auf GRUBE MINNA-ANNA werden mit diesem System ausgestattet. Man hat auch versucht, die Kühlung anstatt mit Luft mit Wasser vorzunehmen, wobei man natürlich mit einer viel geringeren Kühlfläche auskommt Der Zweck ist dabei nicht, die an und für sich gunstig arbeitende Luftkondensation in bezug auf Ausbeute zu ersetzen, sondern nur, in besonderen Fallen an Platz- und Anlagekapital zu sparen

Den bei der Schwelung hinterbleibenden Koks zieht man am unteren Ende des Schwelofens ab.

Der Doppelschieber am unteren Ende des Schwelofens arbeitet in der Weise, daß erst der obere Schieber gezogen und der darunter befindliche, 50 *l* große Raum *G* gefullt wird und dann der obere Schieber wieder geschlossen und der untere geoffnet wird, um den Vorratsraum zu entleeren Geeignete Sicherungsvorrichtungen sorgen dafur, daß nicht beide Schieber zu gleicher Zeit gezogen werden konnen, da sich sonst der ganze Inhalt des Schwelofens entleeren konnte, was mit großer Gefahr fur die Arbeiter verbunden ware Die Sicherheitsvorrichtung ist derart angeordnet, daß die Fuhrungen fur die beiden Schieber *A* und *B* mit Offnungen *a* versehen sind, durch die ein runder eiserner Stab *c*, der durch die Handhabe *E* bewegt werden kann, fuhrt Die Lange des Stabes *c* ist so bemessen, daß er, wenn die Handhabe auf der Stutze *D* ruht, die eine Offnung bei *a* (Abb 230) ausfullt, wahrend das andere Ende nur bis zum Schieber reicht, auf diese Weise ist der Schieber *A* blockiert, *B* kann geoffnet und der Koks aus *G* entleert werden Will man dagegen *G* fullen, so wird der Schieber *B* erst geschlossen und dann mittels der Handhabe blockiert, wobei der Verstarkungsring *f* ein Durchfallen des Stabes *c* verhindert, darauf wird *A* gezogen (Abb 230)

Der Koks ist beim Abziehen noch sehr heiß und wird durch Überbrausen oder Durchziehen eines Kokswagens durch Wasser gelöscht und dann auf die Halde gestürzt, von wo aus er weiterverladen wird. Da das Wasser nur ein unnötiger Ballast ist, der mitverfrachtet werden muß, und den Heizwert des Grudekoks nur herunterdrückt, so hat man an einigen Stellen versucht, den Koks mit wenig Wasser abzulöschen und ihn gewissermaßen nicht durch die spezifische Wärme des Wassers, sondern durch die Verdampfungswärme des Wassers unter seine Entzündungstemperatur abzukühlen; solcher Koks ist viel wasserärmer. Die Versuche sind anscheinend gut gelungen, das Verfahren hat sich aber noch nicht überall eingeführt.

Die Schwelprodukte sind: Teer, Gasbenzin, Koks, Gas und Schwelwasser. Der Menge nach rangieren sie in folgender Weise: Schwelwasser 50 bis 60%, Koks 25–35%, Teer 5–10%, Gasbenzin 1–1,5%; der Rest ist Schwelgas.

Generatorschwelung. In der Kriegszeit handelte es sich darum, große Mengen Braunkohlenteer zu erzeugen, um dem Bedürfnis, namentlich der Marine, an Ölen gerecht zu werden. Man konnte in kurzer Zeit nicht eine so große Anzahl ROLLE-Öfen bauen, die ja außerdem, wie oben erwähnt, nur wenig Durchsatz haben, und man griff daher auf ein Verfahren zurück, bei dem man, ohne es direkt zu wollen, schon vorher Braunkohlenteer erzeugt hatte. Das war die Vergasung der Braunkohle in Generatoren (s. d. unter Kraftgas). Ein Generator ist ein Schacht, der mit feuerfesten Steinen ausgemauert ist, mit einem Rost versehen, der sehr oft drehbar ist, um eine leichte Entaschung zu erzielen, und in den man Luft und oft auch Wasserdampf einbläst. Die Luft verbrennt im unteren Teil des Generators den Kohlenstoff zu Kohlensäure. Die heißen Gase steigen in dem Schacht in die Höhe, schwelen die Kohle ab und nehmen die Teerdämpfe mit. Vorher war schon die Kohlensäure durch die überschüssige Kohle teilweise zu Kohlenoxyd reduziert worden, und der beigemengte Wasserdampf setzte sich mit ihr zu Wasserstoff und Kohlenoxyd um. Im oberen Teil des Generators, durch den man die Kohle durch einen verschließbaren Fülltrichter füllte,

Abb. 230. VOIGT-Doppelverschluß der Schwelöfen mit Sicherheitsvorrichtung gegen gleichzeitiges Öffnen.
A und *B* Schieber, *D* Stützpunkt, *E* Handhebel, *a* Führungen; *c* Führungshebel, *f* Verstärkungsringe.

wurde die Kohle durch die heißen abziehenden Gase vorgetrocknet. Da hier die Wärmeübertragung nicht durch einen Heizmantel hindurch erfolgte, sondern direkt durch die heißen Generatorgase, so ist die Generatorschwelung gewissermaßen als Vorläufer der Spülgasverfahren zu betrachten. Schon vor dem Kriege waren große Generatoranlagen im Betrieb, namentlich in Böhmen z. B. bei den MANNESMANNRÖHREN-WERKEN in Komotau, bei den WEINMANN-WERKEN in Schwaz. Doch ist der Teer der böhmischen Braunkohle minderwertig, da er sehr viel Kreosote und wenig Paraffin enthält. Einen weiteren Vorzug hatte die Generatorschwelung noch, nämlich, daß ein großer Teil des in der Kohle enthaltenen Stickstoffes in nutzbares Ammoniak übergeführt wurde. Man hatte infolgedessen nach der Teerscheidung noch Ammoniakabsorptionsapparate aufgestellt, in denen mit Schwefelsäure das Ammoniak aufgefangen und durch Konzentration dann gewonnen wurde. Es wurden im Kriege drei sehr große Anlagen in Deutschland errichtet, die nach diesem Verfahren Kohle vergasen sollten, das sind die Anlagen der DEUTSCHEN ERDÖL A. G. in Rositz, Regis und Fichtenhainichen; weitere Anlagen sind entstanden in Lützkendorf und Hirschfelde

Die beiden letzteren Anlagen sind aber nicht praktisch zur Arbeit gekommen, da sich nämlich herausstellte, daß man die mitteldeutsche grubenfeuchte Braunkohle nicht in Generatoren vergasen konnte, ein Problem, das auch bis jetzt noch nicht gelöst ist, möglicherweise ist es durch Vortrocknung der Kohle lösbar; es sind in dieser Richtung von verschiedenen Firmen Versuche gemacht worden. Angeblich ist es aber der *I. G.* gelungen, Wassergas aus Rohbraunkohle herzustellen (s Bd. **I**, 380). Für diesen Zweck kann man auch Braunkohlenkoks benutzen, der durch die neueren Schwelverfahren in reichlichem Maße zur Verfügung steht. Die Anlagen der

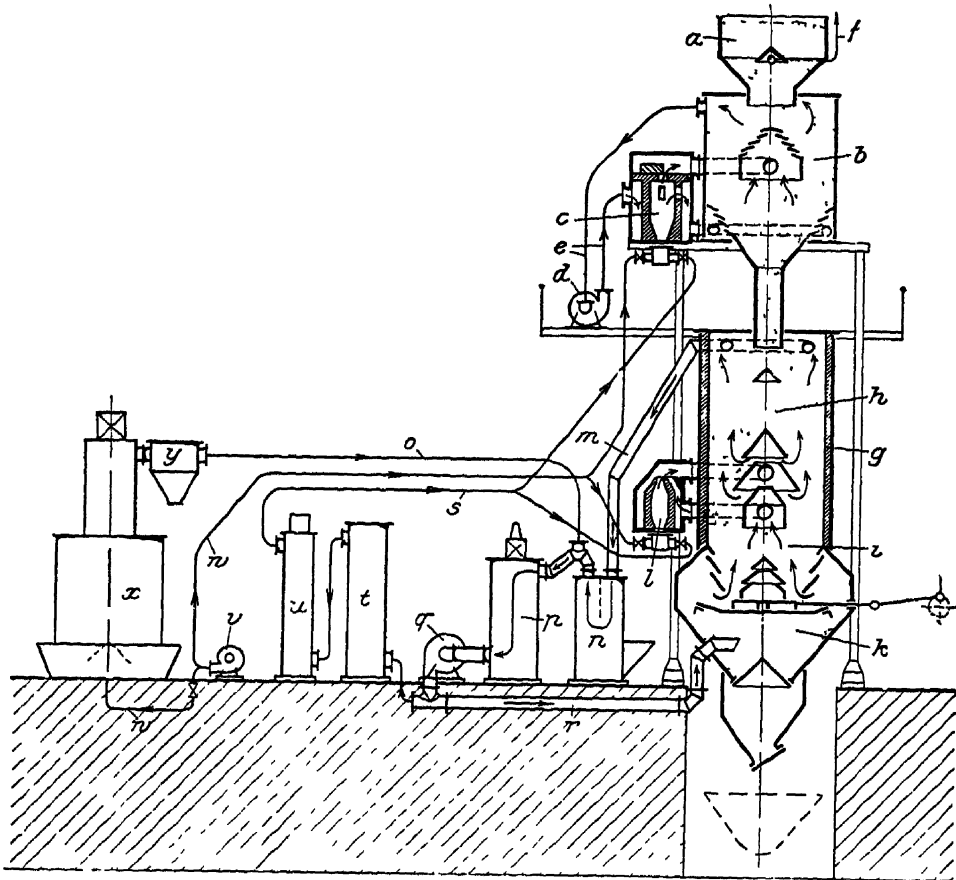



Abb 231

Schwelgasanlage der LURGI, G M B H FUR WÄRMETECHNIK, Frankfurt a M

a Rohkohlenbunker, *b* Vortrockner, *c* Verbrennungsofen fur den Trockner, *d* Geblase; *e* Kreislaufleitung; *f* Schwadenableitung, *g* Schweler; *h* Schwelzone, *i* Kuhlzone, *k* Koksaustragung, *l* Verbrennungsofen tur den Schweler, *m* Schwelgasleitung; *n* Staubsack; *o* Zusatzgasleitung, *p* elektrischer Teerabscheider, *q* Geblase, *r* Kuhlgasleitung, *s* Heizgasleitung, *t* Kuhler, *u* Leichtolwascher, *v* Windgeblase, *w* Windleitung; *x* Urteergenerator, *y* Staubsack

DEUTSCHEN ERDOL A G haben von allem Anfang an mit Briketts gearbeitet, die ja, abgesehen von ihrer Form, nichts anderes sind als vorgetrocknete Kohle

Eine schematische Darstellung einer solchen Generatoranlage ist in GRAEFE, Braunkohlenteerindustrie, S. 56, beschrieben. Die Generatoren konnen große Mengen Brennstoff durchsetzen; ein Generator vergast pro Tag etwa 40 bis 50 *t* Briketts Das Teerausbringen soll 100% der nach der Schwelanalyse gefundenen Menge betragen Ein Nachteil des Generatorverfahrens ist, daß die Kohle vorher brikettiert werden muß, wenn man nicht wasserarme und stuckige Kohle zur Verfügung hat, wie es z B. bei der böhmischen Braunkohle der Fall ist. Den Nachteil, daß der Generator nur Gas erzeugt und man infolgedessen bei der Errichtung von Generatoranlagen stets an Betriebe gebunden war, die das Gas verwenden konnten, hat man dadurch umgangen, daß man in neuerer Zeit den Generator zwischen Entgasungs-

und Vergasungszone anzapfte und die dort vorhandene ausgeschwelte Kohle teilweise abzog. Solcher Koks ist unter dem Namen Brikokoks in den Handel gekommen.

Spülgasverfahren. Beim Generator erfolgt die Abschwelung der Kohle nicht durch außere Heizung, sondern durch die im unteren Teil des Generators entstandenen heißen Gase, also durch direkte Warmeübertragung. Das hat natürlich viel Vorteile, einmal einen guten thermischen Effekt, sehr hohen Durchsatz und Schonung des Teers, da ja der Teer nicht in heißere Zonen kommen kann, wie beim ROLLE-Ofen, sondern gleich durch die Gase mit weggeführt wird. Lag dies nun in der Natur des Generators begründet, so ging man bewußt diesen Weg bei Anwendung der sog. Spülgasverfahren, die gerade in der Entwicklung sind. Solcher Spülgasverfahren gibt es eine ganze Anzahl (vgl HILLIGER, Die Trocknung und Schwelung der Braunkohle durch Spülgase. Berlin 1926). Die bekanntesten sind die von der LURGI, G. M. B. H., Frankfurt a. M, von SEIDENSCHNUR-ARNEMANN, von LIMBERG und von DELKESKAMP. Die Verfahren der LURGI, G. M B. H., und von SEIDENSCHNUR sind sich sehr ähnlich, und es sei deshalb an Hand der Abb. 231 das Verfahren geschildert.

Abb 232. Schwelschacht nach LIMBERG.

In dem Generator *x* wird Brennstoff vergast, das Generatorgas wird in 2 Verbrennungskammern *c* und *l* verbrannt, in dem Trockner *b* wird die Rohkohle mit Hilfe der Verbrennungsgase von *c* vorgetrocknet, in dem Schweler *g* mit den Verbrennungsgasen aus *l* abgeschwelt. Die Teernebel werden aus den aus dem Schweler entweichenden Gasen nach dem COTTRELL-Verfahren (s. o) abgeschieden. Die Gase werden im Kuhler gekühlt und durch Waschung in *n* von den Leichtöldampfen befreit Die Gase gelangen dann mit den Generatorgasen zu den Verbrennungskammern *c* und *l* fur den Trockner und Schweler und werden mit verbrannt.

Die LURGI, G. M. B. H., hat eine größere Anlage nach diesem System auf der GRUBE ARCHIBALD bei Westeregeln errichtet; eine Anlage nach dem Verfahren von SEIDENSCHNUR befindet sich im Bau SEIDENSCHNUR preßt die grubenfeuchte Kohle in einer rotierenden Eiformpresse, trocknet diese Eierbriketts auf einem langsam sich bewegenden Bande bei gelinder Temperatur. Diese Briketts sind genügend fest, um dann in seinem Schwelofen geschwelt zu werden.

Abb 233 GEISSEN-Drehofen der KOHLEVEREDLUNGS-A -G , Berlin

1 Gußeiserner drehbarer Zylinder, *2* Schmiedeeiserner feststehender Zylinder mit jalousieartigen Offnungen, *3* Blechmantel mit Isolierschacht; *4* Schamottezylinder (Strahlkorper), *5* Fundament aus Beton; *6* Schneckenantrieb von *1*, *7,8* Schwelgasaustritt; *9* Schwelkoksaustritt; *10* Entteertes Schwelgas zur Heizung, *11* Eintritt der vorgetrockneten Kohle; *12* Heizgasaustritt zum Schornstein

Die Vorteile dieser Verfahren sind große Teerausbeute, da bei sehr tiefer Temperatur geschwelt wird und die Teerdämpfe sofort weggeführt werden, großer Durchsatz und gasreicher Grudekoks.

LIMBERG benutzt für sein Verfahren als Wärmeüberträger nicht Verbrennungsgas, sondern uberhitzten Wasserdampf, der die Kohle der Quere nach durchstreicht, Schwelzone und Trockenzone sind auch hier getrennt (Abb 232). Ein solcher Ofen (LIMBERG, Die Praxis des wirtschaftlichen Verschwelens und Vergasens. Halle) ist auf GRUBE KUPFERHAMMER in Betrieb. DELKESKAMP, der das mit direkten Feuergasen getrocknete und mit indirekter Heizung geschwelte Material als Karburit bezeichnet, hat einen Ofen in Italien errichtet

Es gibt dann noch eine große Anzahl anderer Vorschläge, die hier nur dem Namen nach erwähnt werden sollen, wie die Schwelofen von RAFFLOER, STREPPEL, DRAWE, HELLER-BAMAG, SAUERBREY, PINTSCH, über die aber noch keine Dauerbetriebserfahrungen vorliegen und uber die man sich auf Grund der am Ende dieses Abschnittes angefuhrten Literatur, vor allem aber in dem Werk von THAU, Die Schwelung von Braun- und Steinkohle, Halle, orientieren kann Die Firma PINTSCH hat versucht, mit der gewohnlichen Kesselfeuerung bei Dampfkesseln gleich eine Schwelanlage zu verwenden, um der Braunkohle vor der Verbrennung den wertvollen Teer zu entziehen (vgl. THAU, a. a. O) Das Verfahren hat sich jedoch nicht weiter eingebürgert.

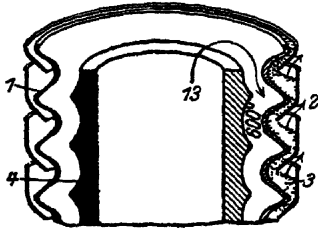



Abb 234. Rieselvorgang im GEISSEN-Ofen
1 Gußeiserner drehbarer Zylinder; *2* Schwelgas von 400°, austretend aus den jalousieartigen Offnungen des feststehenden Zylinders; *3* Kohle, 500°, *4* Schamottestrahlkorper, *13* Heizgas von 600°.

Schwelanlage nach GEISSEN. An den ROLLE-Ofen lehnt sich der von der KOHLEVEREDLUNGS-A.-G., Berlin (einer Tochtergesellschaft der *AEG*), eingeführte Ofen von GEISSEN an, nur daß er einen vielfach höheren Durchsatz hat.

Die Kohle durchwandert gleichfalls von oben nach unten den Ofen. Der Ofen ist im Gegensatz zum ROLLE-Ofen jedoch von innen nach außen beheizt und beweglich. Er besteht gemäß Abb. 233 aus einem gußeisernen Zylinder *1* mit kegelformigen Gleitflächen, der durch *6* bewegt wird, u. zw. dreht er sich in 3′ 1mal um seine Achse. In dem Zylinder steht ein Schamottemantel *4*, durch den die Feuergase auf und dann an ihm absteigen. Durch die Strahlung dieses Schamottezylinders und besonders durch die direkte Übertragung durch die Verbrennungsgase des mit Gas geheizten Ofens wird der außere Eisenzylinder *1*, an dem die Kohle herabgleitet, geheizt und gibt dabei das in ihr noch enthaltene Wasser sowie die Schweldampfe und Gase ab, die dann durch jalousieartige Offnungen eines feststehenden Mantelzylinders *2* abziehen. Die Kohle stutzt sich also abwechselnd auf die drehenden Gleitflachen des inneren Zylinders und auf die ruhenden Fuhrungsflächen von *2*. Die Gase sammeln sich in einem aus dem Blechmantel *3* und dem feststehenden Zylinder *2* gebildeten Ringraum und werden bei *7* und *8* abgezogen. In der Abb 234 ist der Rieselvorgang der Kohle im GEISSEN-Ofen in etwas großerem Maßstabe dargestellt. In der Abb 235 ist das Ofenhaus der GEISSEN-Schwelanlage der GRUBE LEOPOLD wiedergegeben, und man sieht den Schneckenantrieb des Zylinders und seinen Wasserverschluß. Nach A SANDER (*Chem.-Ztg.* **50**, 403 [1926]) werden in diesem Ofen aus 1 *t* Rohbraunkohle 250 *kg* Schwelkoks, 100 *kg* Schwelteer, 60 m^3 Schwelgas und 2,8 *kg* Gasbenzin gewonnen Der Schwelkoks, der auf eine Drehplatte fallt, wird durch Abstreifer in die Kühlrinne befordert, ist also völlig wasserfrei.

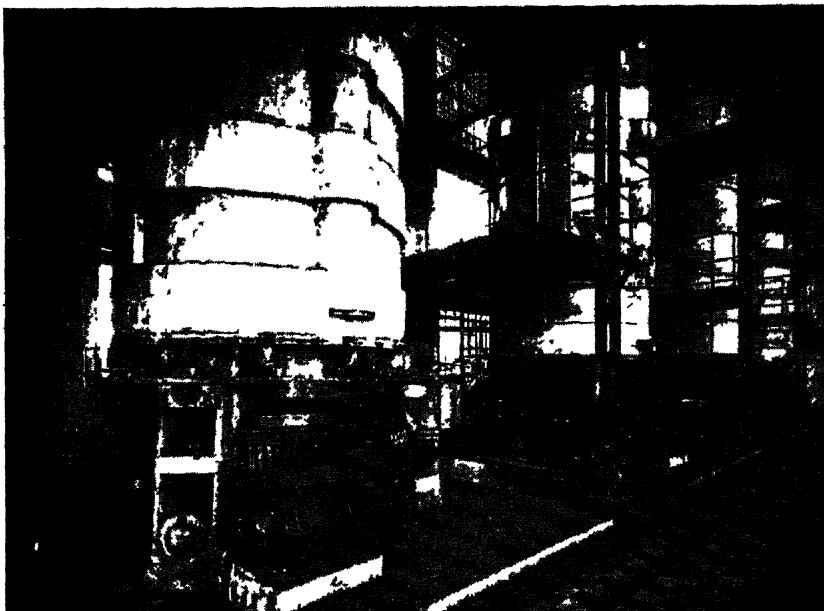



Abb 235 Ofenhaus der GEISSEN-Schwelanlage der GRUBE LEOPOLD.

Der Ofen arbeitet nicht mit Rohbraunkohle, sondern mit Kohle, die auf etwa 15% Wassergehalt vorgetrocknet ist. Aus dieser getrockneten Kohle wird ferner der feinste Staub abgesiebt, der für Staubfeuerungszwecke verwendet wird Die Trocknung der Kohle findet in Dampftrockenöfen statt, für die Abdampf von Arbeitsmaschinen zur Beheizung dient. Dadurch, daß dem Schwelofen der größte Teil der Trockenarbeit genommen wurde, hat er sehr hohen Durchsatz, und ein Ofen von etwa 2 *m* Durchmesser und 7 *m* Hohe kann pro Tag, auf rohe Braunkohle berechnet, 100 *t* durchsetzen, also 20mal mehr als ein ROLLE-Ofen. Von diesen von GEISSEN entworfenen Öfen hat die KOHLEVEREDLUNGS-A.-G. auf der GRUBE LEOPOLD in Edderitz bei Köthen 4 Stück aufgestellt

Von den vielen neuen Schwelöfen, die vorgeschlagen wurden, ist der GEISSEN-Ofen der einzige, der sich schon im größeren Maßstabe in die Praxis eingeführt hat. Weitere Anlagen mit den GEISSEN-Öfen sind geplant auf der GRUBE MINNA-ANNA, wo eine Anlage für 800 *t* Tagesleistung im Bau ist; ferner auf der GRUBE ALWINER VEREIN, auf GRUBE FRIEDRICH bei Hungen und auf GRUBE WÖLFERSHAIN in Oberhessen. Man kann rechnen, daß im Laufe des Jahres 1928 schon etwa 1 Million *t* Braunkohle mit dem GEISSEN-Ofen der KOHLEVEREDLUNGS-A.-G. verschwelt werden, also 70% der in ROLLE-Ofen im Jahre 1926 durchgesetzten Menge.

Die Schwelprodukte.

Leichtolgewinnung aus Schwelgasen. Seit etwa dem Jahre 1923 werden aus dem Schwelgas große Mengen darin enthaltener dampfförmiger Kohlenwasserstoffe gewonnen. Man wußte zwar schon früher, daß diese im Schwelgas vorhanden waren, hatte aber ihre Menge unterschätzt Jetzt werden, auf den Teer berechnet, etwa 15% Leichtöl jährlich gewonnen. Von den verschiedenen Verfahren, die zur Gewinnung von Benzin aus Erdgas gebraucht werden (s d), namlich Kompression, Tiefkühlung, Absorption durch Flüssigkeiten und Adsorption durch porose feste Körper (aktive Kohle, Silikagel), hat sich in der Braunkohlenindustrie nur die Absorption mit Flussigkeiten eingeführt.

Abb 236 Absorptions- und Destillationsanlage zur Leichtolgewinnung *a*, *b* Waschturme, *c* Behalter fur Paraffinol, *d*, *f*, *h* Pumpe, *e* Behalter fur Paraffin-Leichtol-Gemisch, *g* Behalter fur gesattigtes Paraffinol, *i* Warmeaustauscher, *j* Erhitzer, *k* Abtreibekolonne, *l* Wasserkuhler, *m* Rohrenkuhler, *n* Scheidegefaß, *o* Behalter fur Leichtol

Die Anlage (Abb 236) besteht aus Waschturmen *a* und *b*, die mit Fullkorpern versehen sind und mit Paraffinol berieselt werden Das Gas tritt unten in *a* ein und oben aus Das gebrauchte Ol sammelt sich im Behalter *e*, nachdem es den Turm *b* passiert hat, und wird dann uber *a* gepumpt Das Gas wird also im Gegenstrom gewaschen Das angereicherte Waschol sammelt sich im Behalter *g*, von dort wird es mit der Pumpe *h* durch den Warmeaustauscher *i* gedruckt, indem es durch Wasser- und Leichtoldampf, vom Abtreibeapparat

kommend, vorgewärmt wird. Von dort läuft es zum Erhitzer *j*, in dem es durch indirekten Dampf auf 100° erhitzt wird, und gelangt dann zum Kolonnenabtreibeapparat *k*, wo es durch direkten Wasserdampf vom Leichtöl befreit wird. Es wird dann in den Kühlern *l* auf normale Temperatur gekühlt und sammelt sich im Behälter *c* an, um von dort seinen Kreislauf von neuem zu beginnen. Aus dem Abtreibeapparat *k* kommen Wasser- und Leichtöldämpfe, die erst das angereicherte Waschöl bei *i* vorwärmen, dann in dem Röhrenkühler *m* durch Wasserkühlung niedergeschlagen werden. Wasser und Leichtöl sammelt sich in dem Scheidegefäß *n*. Das Wasser fließt weg, das Leichtöl fließt nach dem Vorratsbehälter *o*.

Diese schematische Gewinnungsweise kann natürlich z. B. durch Einführung der Vakuumdestillation noch verfeinert werden (vgl. dazu THAU, *Braunkohle* **1926**, 743). Das entfallende Leichtöl ist gelblich gefärbt, hat namentlich infolge seines Schwefelgehaltes einen äußerst unangenehmen Geruch und erfordert, um verwendbar zu werden, noch eine Reinigung. Die Vorreinigung erfolgt durch Schwefelsäure und Natronlauge. Um die letzten Anteile der schwefelhaltigen Verbindungen zu entfernen, wird bei den RIEBECKschen MONTANWERKEN das Leichtöl hierauf noch einer Behandlung mit 0,2—0,4% Acetaldehyd (Paraldehyd) und wenig Schwefelsäure (2%) unterworfen. Hierdurch werden nicht nur die *S*-Verbindungen, sondern auch die ungesättigten Verbindungen des Leichtöls in höhersiedende Verbindungen verwandelt, so daß bei der darauffolgenden Destillation ein bis 160° siedender Betriebsstoff übergeht. Er ist wasserhell, riecht angenehm und ist luft- und lichtbeständig (THAU, *Braunkohle* **25**, H. 32—34 [1926/27]). Die Reinigung von Benzol nach obigem Verfahren ist übrigens schon im *D. R. P.* 211 239 der *BASF* beschrieben. Da das Leichtöl sehr leicht siedet, kann man beim Waschen mit Schwefelsäure und Natronlauge nicht mit Luft rühren, sondern muß mechanische Rührwerke verwenden.

Die Leichtölausbeute ist, bezogen auf den Teeranfall, im Sommer höher als im Winter, da der Teer im Winter infolge der tiefen Temperatur selbst einen Teil der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe mit auswäscht. Nach Angaben von THAU wurden aus einer neuzeitlichen Schwelerei mit 64 ROLLE-Öfen täglich 85 000 m^3 Gas gewonnen und mit 3 Wäschern gewaschen. 1 m^3 Gas enthält vor dem 1. Wäscher 32,5 *g*, nach dem 3. Wäscher 4 *g* Leichtöl in 1 m^3. Das Leichtöl wird fast ausschließlich auf Automobilbetriebsstoff verarbeitet. Es neigt infolge seines Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen weniger zum Klopfen der Motoren, löst sich im Gegensatz zu Petroleumbenzin in hochprozentigem Alkohol und kann deshalb zur Herstellung von Alkohol-Benzin-Gemischen zum Betrieb von Kraftwagen benutzt werden. Die Zusammensetzung von Rohleichtölen und Betriebsstoffen ergibt sich aus folgender Übersicht.

Es gehen über bei °C	Betriebsstoff %	Rohleichtöl %	Waschöl vom Gaswascher I %	II %	III %	Abgetriebenes Waschöl %
70	—	2,4	—	1,0	—	—
80	—	4,4	1,4	1,2	0,4	—
90	—	10,8	1,7	1,3	1,2	—
100	20	15,4	1,8	1,4	2,7	—
110	40	26,2	1,9	1,7	3,2	—
120	55	38,2	2,0	2,0	3,6	—
130	70	51,6	2,5	3,0	4,0	1,0
140	80	64,0	3,6	3,6	5,8	1,0
150	90	76,2	4,0	4,1	6,4	1,5
160	95	86,2	5,2	5,6	7,2	1,8
170	—	93,6	6,3	7,9	8,7	2,0
180	—	96,5	7,6	9,2	11,3	2,5
200	—	—	12,6	14,4	16,7	2,8

Der Dampfverbrauch pro 1 *kg* gewonnenen Leichtöles beläuft sich auf etwa 4,5—10 *kg*, der Waschölverbrauch auf etwa 15%, berechnet auf das Leichtöl. Eine Erhöhung des Schwelgasverbrauches zum Heizen der Schwelöfen infolge der Entziehung des Leichtöles aus dem Gas ist in der Regel nicht zu beobachten.

Der Teer ist eine in der Kälte butterartige, schwarzbraune Masse von eigenartigem Geruch Er ist bei gewöhnlicher Temperatur umso fester, je mehr Paraffin er enthält. Paraffinarme Teere, z. B. manche Generatorteere aus bitumenarmer Braunkohle, sind sogar flüssig. Teer, der bei möglichst niedriger Temperatur, namentlich unter Zuhilfenahme von Wasserdampf oder anderen Spülgasen, hergestellt wurde, ist sogar ziemlich fest, da er noch größere Mengen unzersetzten Bitumens enthält, das einen hohen Schmelzpunkt hat

Der Braunkohlenteer enthält nur sehr wenig unter 150° siedende Bestandteile; die größte Menge geht zwischen 150 und 400° über Er besteht hauptsächlich aus Körpern der Paraffin- und Olefinreihe. Von aromatischen Verbindungen kommen darin außer den in größeren Mengen vorhandenen Phenolen einige Kohlenwasserstoffe vor, wie Naphthalin und andere Glieder der aromatischen Reihe. Auf alle Bestandteile des Braunkohlenteeröles hier einzugehen, würde zu weit führen. Eine gute Zusammenstellung darüber findet sich in ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle. Bemerkenswert ist der Schwefelgehalt im Braunkohlenteer, der etwa 0,5—1,5% beträgt und sich nicht daraus entfernen läßt. Der Schwefelgehalt verleiht auch den Braunkohlenteerprodukten, mit Ausnahme des Paraffins, einen eigenartigen, unangenehmen Geruch.

Abb 237 Schnitt durch Grudeherd der DEUTSCHEN PATENTGRUDEOFENFABRIK RIESCHEL, Liebertwolkwitz b. Leipzig
a Obertur, b_1, b_2 oberer, b_3 unterer Kochdunstabzug, *c* Grudekoksbehalter; *d* Falltur, *e* Klapprost; *f* Feuertur, *g* seitliche Luftzufuhr (Schicker), *h* Ascheablaßkurbel, *i* Luftkanal; *k* Rauchstutzen, *l* Drosselklappe, *m* Ruckkanalklappe, *n* Ruckkanalschieber, *o* Schiebergriff, *p* Kochplatten; *q* hinteres Glutbett, *r* Grundfeuerung im Glutkasten, *s* Ascheablaßklappe, *z* Aschekasten

Der Koks, auch Grudekoks genannt, bildet den festen Schwelruckstand. Er stellt nach dem Abloschen mattschwarze, porose Korner von mehreren Millimetern Größe dar. Er enthalt etwa 15—25% Asche und 15—25% Wasser, die vom Abloschen herrühren, doch kommt jetzt auch schon sog trockengelöschter Koks, der wenig Wasser enthalt, in den Handel, namentlich zur Herstellung von Schwarzfarben In früheren Jahren wurde das Material einfach als wertlos auf die Halde geschüttet Jetzt stellt es einen sehr gesuchten Brennstoff dar, und bei manchen Schwelereien ist der Wert des erzeugten Grudekoks beinahe dem des Teers gleich Der Grudekoks hat die Eigenschaft, einmal angezundet, fortzuglimmen und so eine gleichmaßige Heizung ohne jede Flammen- und Rauchentwicklung zu geben. Er besitzt im trockenen Zustande einen ziemlich hohen Heizwert, etwa 6000 *W. E* Er brennt umso besser, je armer an Bitumen die Schwelkohle war Salzgehalt beeinträchtigt das Brennen Es werden im Jahre etwa 400000—450000 *t* Grudekoks erzeugt, der zum großten Teil als Brennstoff, namentlich fur Haushaltungen, geht, zum kleinen Teil auch gemahlen als schwarze Farbe oder als Filtermittel fur Wasser dient Einen Grudeofen, der den Grudekoks im Hausbetrieb zu verwenden gestattet, zeigt die Abb. 237 Da eine große Anzahl neuer Schwelereien mit neuen Schwelverfahren (GEISSEN-Ofen) errichtet wird, die viel Grudekoks liefern, so muß man einen anderen Absatz fur den Koks suchen, da der Hausbrand nicht die ganzen Mengen aufnehmen kann. Man denkt vor allem daran, den Koks in feingepulvertem Zustande zum Betrieb von Staubfeuerungsanlagen zu verwenden, und beschaftigt sich z. Z damit, die beste Weise der Erzeugung des Staubes und des Transportes

ausfindig zu machen, um die Gefahr der Selbstentzündung des Koksstaubes möglichst zu vermindern.

Der Grudekoks kommt in einer Lage von mehreren Zentimetern Höhe bei *q* auf und bei *r* unter den Rost *e*, wird angezündet und glimmt nun weiter. Man hat nur nötig, von Zeit zu Zeit die sich bildende Asche mittels *h* und *s* zu entfernen und frischen Koks aufzuschütten. Das Feuer geht eigentlich nie aus, da auch bei Nacht unter der Aschendecke der Koks fortglimmt und man zur Anfachung der Glut nur die schützende Decke zu beseitigen braucht.

Das Schwelgas entsteht einmal durch Zersetzung des Bitumens, zum andern durch Zerlegung der eigentlichen Kohlesubstanz. Nach PFAFF und TRUTNOVSKY beträgt die durchschnittliche Zusammensetzung des Schwelgases aus dem ROLLE-Ofen (*Braunkohle* **23**, 129 [1924]).

	Vol.-%		Vol.-%
Kohlensäure + Schwefelwassserstoff	40,1	Kohlenoxyd	5,7
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	2,0	Äthan	3,5
Wasserstoff	32,6	Methan . .	16,1

Das Gas ist dabei als luftfrei angenommen worden, die Schwelgase enthalten aber gewöhnlich mehr oder weniger große Mengen von Luft.

Der Heizwert des Gases beträgt je nach der Luftmenge, die durch Undichtigkeiten im Ofen oder in der Kondensation hineingelangt ist, 1200—3600 *W. E.* Während das Gas früher in die Luft gelassen wurde und infolge seines Schwefelwasserstoffgehalts die Luft verpestete, wird es jetzt allgemein zur Heizung der Schwelöfen verwendet. Die Verwendung zur Erzeugung von elektrischer Kraft mit Hilfe von Gasmotoren hat man wieder verlassen, da durch die Großkraftzentralen der Strom billiger gewonnen wird.

Im Anschluß an die Bestrebungen, von den Steinkohlenrevieren aus Deutschland durch Fernleitung mit Kokereigas zu versorgen, beschäftigt man sich auch damit, dafür Braunkohlenschwelgas zu benutzen, wenn auch viel weniger Braunkohlenschwelgas zur Verfügung steht und noch dazu in unreinerer Form als Kokereigas. Während sich die Gasfernversorgung auf Grund der Steinkohlenkokerei zum Teil schon verwirklicht hat, handelt es sich bei der Verwendung von Schwelgas für diesen Zweck zunächst nur um ein Projekt, eine Anlage bei Dessau ist im Bau.

Das Schwelwasser stellt seiner Menge nach das Hauptprodukt vor, ist aber so gut wie wertlos, und seine Unterbringung macht oft große Schwierigkeiten. Es ist eine gelblich gefärbte trübe Flüssigkeit von teerigem Geruch, der ebenso wie die Trübung von feinen Teerteilchen herrührt, die sich auch beim Stehen schwer absetzen. An der Luft färbt es sich dunkel, da es leichtoxydierbare, mehrwertige Phenole in geringer Menge enthält. ROSENTHAL fand darin (*Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 665; *Braunkohle* **1903**, 567) Alkohol, Aldehyde, Ketone, Nitrile, Essigsäure und Homologe, Brenzcatechin, Phenole, Ammoniak und Pyridinbasen in geringer Menge, deren Gewinnung jedoch nicht lohnt. Eine gewisse Nutzbarmachung ist auf Grund des Gehalts an Ammoniak möglich, nämlich zur Düngung von Feldern, wozu das Schwelwasser an manchen Stellen in größerem Maßstabe benutzt wurde (STRUBE, *Ztschr. angew. Chem.* **1904**, 1787 und ROSENTHAL, *Braunkohle* **1905**, 470). Diese Verwendung des Schwelwassers zu Düngzwecken hat sich aber nicht eingeführt. An einigen Stellen, wo die Beseitigung des Schwelwassers Schwierigkeiten macht, ist man dazu übergegangen, das Schwelwasser einzudampfen. Den Dampf des Schwelwassers hat man gleich zum Betrieb von Gasgeneratoren mit nutzbar gemacht, so daß wenigstens ein Teil der Eindampfkosten gedeckt wird.

Die Beseitigung der Schwelwasser macht oft große Schwierigkeiten. Man versucht durch Beluften der Schwelwasser einen Teil der Phenole unschädlich zu machen, wobei sich das Schwelwasser dunkel färbt, filtriert dann durch Koks und läßt das

Wasser ablaufen. Bei großem Gehalt des Schwelwassers an Phenolen lohnt es sich möglicherweise, das Schwelwasser in alkalischer Lösung einzudampfen und die Phenole zu gewinnen; doch kann das nur von Fall zu Fall entschieden werden. Weitere Vorschläge s. unter THAU, a. a. O. (Verlag Knapp, Halle a. S.).

Die Destillation des Braunkohlenteers.

Die Destillation des Teers hat den Zweck, ihn in eine Reihe von verschieden hoch siedenden Zwischenprodukten zu zerlegen, die dann durch Rektifikation und Raffination in Endprodukte übergeführt werden. Der Teer wird den Destillerien, wenn sie in der Nähe von Schwelereien liegen, durch Rohrleitungen oder kleine Kesselwagen zugeführt, wenn sie weiter davon entfernt sind, durch Eisenbahnkesselwagen. In den Fabriken wird der Teer zunächst mit Dampf aufgeschmolzen, wenn

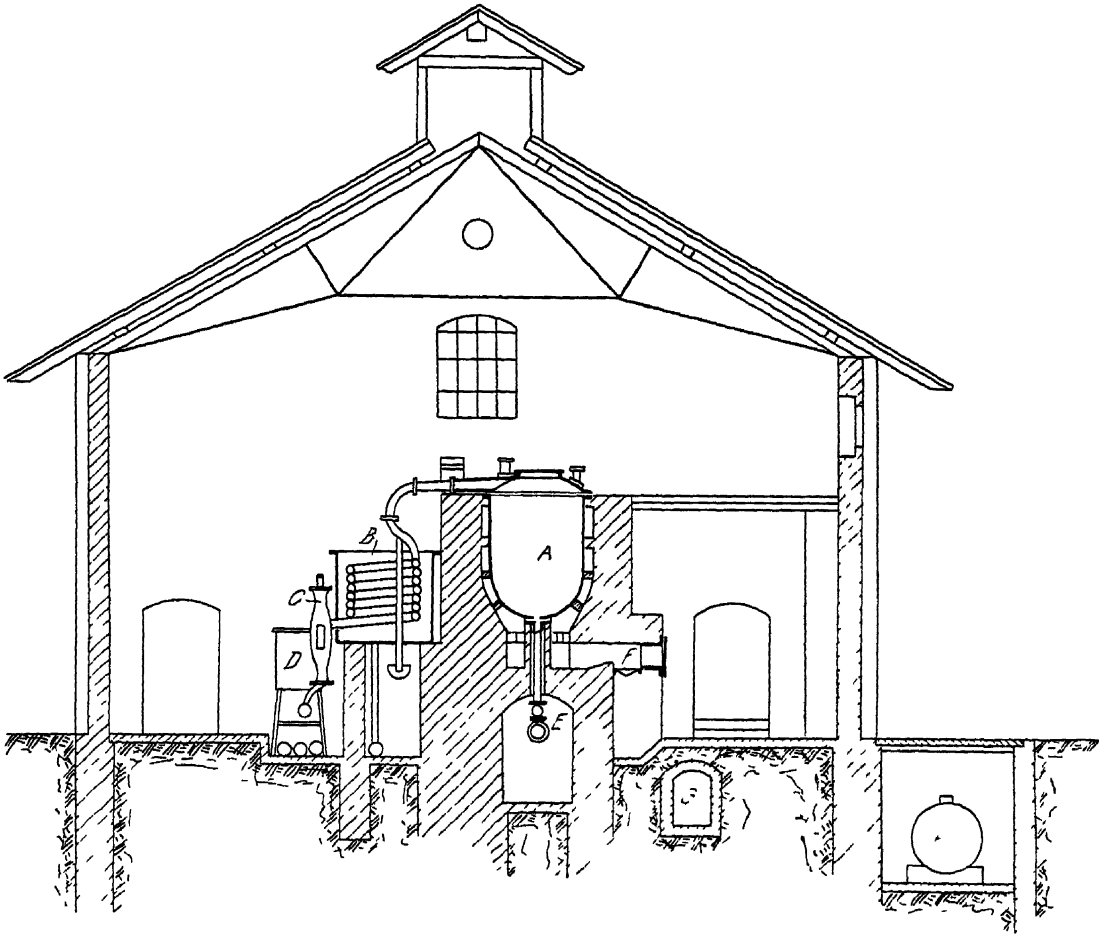



Abb. 238. Destillationsanlage für Braunkohlenteer.
A Blase, *B* Kühler, *C* Fischbauch, *D* Vorlage, *E* Ablaßrohr für Rückstände, *F* Feuerung, *G* Fuchs zum Schornstein, *H* Teerrückstandskessel.

er infolge langen Transportes erstarrt sein sollte, und in Teergruben aufgespeichert, in denen dann die verschiedenen Teersorten gemischt werden, da ja jede Schwelerei einen anders zusammengesetzten Teer liefert. Man hat zwar versucht, aus dem Teer ohne vorhergehende Destillation den wertvollsten Bestandteil, das Paraffin, zu gewinnen, z. B. durch Behandeln des Teers mit Alkohol, Aceton, Gemischen von Alkohol und Benzol. Einmal aber sind diese Versuche an technischen Schwierigkeiten gescheitert, vor allem aber daran, daß das Paraffin noch nicht in dem Grade der Reinheit in dem Teer vorgebildet war, der eine weitere Raffination ohne weiteres gestattet. Der Teer enthält nämlich noch unzersetzte Bitumenbestandteile, die das aus dem Teer direkt hergestellte Paraffin kleinkrystallinisch machen und ihm eine schwer zu entfernende Farbe verleihen.

Im allgemeinen wird von einer Behandlung des Teers mit Chemikalien vor der Destillation abgesehen. Nur ist vor dem Destillieren des Teers Sorge dafür zu tragen, daß sich durch Erwarmen des Teers und längeres Stehenlassen das Wasser, das teils als Schwelwasser, teils als Kondensationswassers vom Aufwärmen des Teers noch darin enthalten ist, möglichst absetzt, da sonst der Inhalt der Destillierblasen beim Anheizen stoßt und uberschäumt. Die Destillation selbst erfolgt in gußeisernen Blasen, die mit etwa 2000—2500 *kg* Teer gefüllt werden. Die Blasen sind mit flachen, gußeisernen Deckeln und Abzugsrohr für die Dämpfe versehen, die einem Schlangenkühler zugeleitet werden und sich darin verdichten. Die Kühlrohre sind entweder schmiedeeiserne Schlangen oder auch gußeiserne, die dann aus halbkreisformigen Segmenten zusammengesetzt sind und den Vorteil haben, daß sie sich auseinander nehmen und leicht reinigen lassen. Die Feuerung geschieht mit Hilfe von Planrosten Als Feuerungsmaterial dient gewohnliche Feuerkohle Nachstehend sei die Einrichtung beschrieben, wie sie auf einer großen Fabrik der Industrie, den RIEBECKschen MONTANWERKEN A.-G., Halle a S., Fabrik Webau, besteht (Abb. 238).

Der Teer wird in die Destillierblase *A* eingefullt und dort langsam erhitzt, bis die ersten Destillate anfangen überzugehen Man kann diesen Punkt durch ein Glasfenster *a* beobachten (Abb. 239 und 240), das sich am sog. Fischbauch *C* am unteren

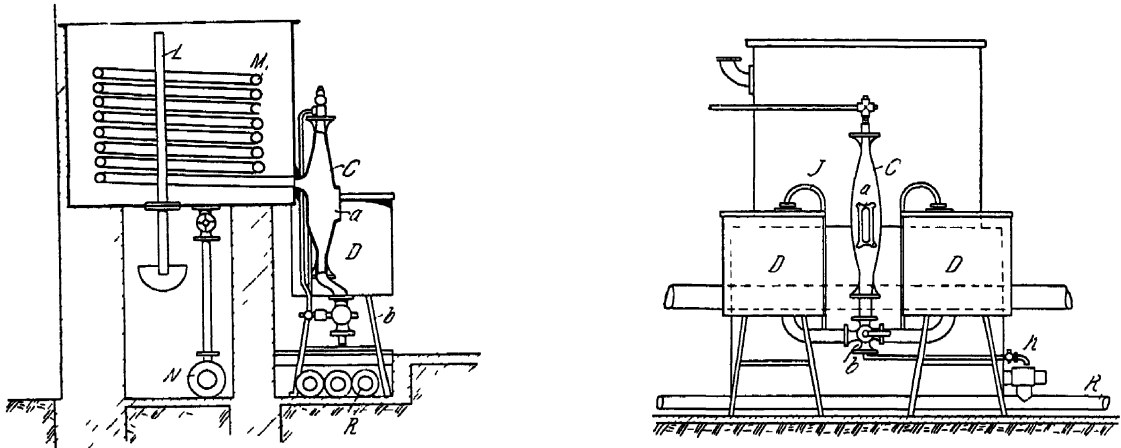



Abb 239 und 240 Anordnung des Kuhlers und der Vorlagen
a Glasfenster, *b* Wechselhahn, *C* Fischbauch, *D* Vorlagen; *I* Vakuumleitung, *K* Ablaßvorrichtung; *L* Kuhlwasserabfluß, *M* Kuhlschlange; *N* Kuhlwasserzufluß; *R* Rohrleitung fur die Destillate

Ende des Kühlers *B* befindet. Der Fischbauch ist ein ausgebauchter Hohlkörper, in den zunächst die Destillate laufen, von dort aus fließen sie dann nach einer der beiden Vorlagen *D*, die links und rechts von diesem Fischbauch angebracht sind und je etwa 150 *l* Inhalt haben Mit Hilfe eines umstellbaren Hahns *b* ist es möglich, zu gleicher Zeit die eine Vorlage zu füllen und die andere zu entleeren Die Destillation des Teers findet in luftverdunntem Raume statt. Es wird nur in seltenen Fallen der Teer in einer Operation auf ein und derselben Blase zu Ende destilliert Gewohnlich treibt man vom Teer nur etwa zwei Drittel ab und destilliert den Rest dann auf besonderen Destillierblasen zu Ende, d. h. bis der Ruckstand nur noch aus Koks besteht Man hat so eine geringere Anzahl Blasen auf Rotglut zu erhitzen, die zum vollstandigen Abtreiben des Teers notig ist. Der Teerrückstand, der gesondert zur Destillation gelangt, wird aus den Teerblasen in besondere Kessel *H* abgelassen, von wo aus er dann durch Luftdruck in die Teerrückstandblasen gepreßt wird. Die Teerblasen konnen dann gleich wieder gefüllt werden und bedürfen nur alle paar Wochen der Reinigung. Die Ruckstandblasen mussen dagegen nach jeder Destillation gereinigt werden, da sich in ihnen infolge der teilweisen Zersetzung des Teerruckstandes eine betrachtliche Menge Koks ansammelt Die Destillation auf den Teerblasen, Füllen und Entleeren eingerechnet, nimmt etwa 9^{h} in Anspruch.

Bei der Vakuumdestillation geht man mit der Luftverdünnung zunächst nicht sehr hoch, beginnt mit etwa 15—20 *cm* Quecksilbersaule Unterdruck und geht schließlich auf 35—45 *cm*.

Generatorteere sind oft sehr stark durch Wasser, Kohlen- und Ascheteilchen verunreinigt und setzen der Aufarbeitung viel Schwierigkeiten entgegen. Durch vorheriges Entwässern kann man einem Teil der Schwierigkeiten begegnen. SCHNELL entwässerte wasserhaltigen Braunkohlenteer in der Weise, daß er dem in einer Blase befindlichen hocherhitzten Teer frischen, vorgewärmten, wasserhaltigen Teer zuführt. Das Wasser verdampft fast momentan, so daß kein Überschäumen stattfand. Durch verminderten Druck wurde diese Verdampfung des Wassers noch begünstigt.

Bei der Destillation gehen zunachst die paraffinfreien Ole über, die etwa ein Drittel des Teers ausmachen. Man bestimmt den Anfang der paraffinhaltigen Fraktionen dadurch, daß man einen Tropfen des Destillats wegnimmt und ihn auf ein Stück Eis bringt. Erstarrt er darauf, so ist das Destillat paraffinhaltig und wird getrennt von der ersten Fraktion aufgefangen. Das nächste Drittel enthält die weicheren Paraffine; die sog Hartmassen, die Destillate mit dem härtesten Paraffin, werden im wesentlichen beim Abtreiben des Rückstandes erhalten. In einigen Fabriken destilliert man die Paraffinmassen noch einmal, um ihre Farbe zu verbessern. Jedoch ist diese Destillation stets mit einem gewissen Verlust an Paraffin durch Zersetzung verbunden, so daß es eine Frage der Kalkulation ist, ob man an Reinigungskosten für das Paraffin sparen und etwas geringere Ausbeute an Paraffin haben will, oder größere Raffinationskosten und dafür größeres Paraffinausbringen.

Als Destillationsprodukte treten außer den Rohölen und Paraffinmassen, deren weitere Verarbeitung noch beschrieben werden wird, Teerkoks und Destillationsgas auf. Der Teerkoks bleibt als Ruckstand bei der Destillation des Teerresiduums auf den sog. Rückstandsblasen Er bildet eine harte, blasige Masse von schwarzem, glänzendem Aussehen. Er wird mit großen Brecheisen aus den Blasen herausgebrochen, seine Menge beträgt etwa 2%, auf den Teer berechnet. Er dient zur Fabrikation von Kohlen für die elektrische Industrie, muß aber zu diesem Zwecke nochmals gegluht werden, da er mit Ausnahme des direkt an der Blase festsitzenden Teils noch nicht leitend für Elektrizität ist Das rührt daher, daß er noch unzersetzte Kohlenwasserstoffe enthält, die erst durch Gluhen zerstort werden

Das Destillationsgas macht gleichfalls etwa 2% des Teers aus, und für 100 *kg* Teer kann man 2—2,5 m^3 Gas rechnen Das meiste und heizkräftigste Gas entsteht bei der Destillation des Teerrückstandes. Während in den Teerblasen 1 *dz* Teer nur etwa 0,5 m^3 Gas liefert, geben 100 *kg* Teerruckstand etwa 3—4 m^3 Gas Eine Analyse des Gases gab folgende Zusammensetzung·

Dampfformige Kohlenwasserstoffe	3,0%	CO	1,9%
H_2S	3,2%	H	4,9%
CO_2	2,4%	CH_4	28,5%
Schwere Kohlenwasserstoffe	6,8%	C_2H_4 usw	32,2%
O .	3,4%	N	Rest

Das Gas hat einen hohen Heizwert von 7000—9000 *Cal* und wird mit verbrannt Der Menge nach erhalt man aus einem Braunkohlenteer besserer Qualitat (*D* 0,880) etwa 33% Rohöl, 60% Paraffinmasse, 2% rote Produkte, 2% Rückstands koks, 2% Destillationsgas und etwas Wasser im Vorlauf

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die jetzt üblichen, teilweise veralteten Destillationsverfahren zu verbessern. Man hat in schmiedeeisernen und in stählernen Blasen gearbeitet. HOLAND hat an Stelle der kleinen Blasen große Destillierkessel, die etwa 100 *dz* fassen, angewendet, namentlich für die Oldestillation, wobei Ersparnis an Heizmaterial und Arbeitskraften erzielt werden. Großere Versuche sind mit der Stufenblase von WERNECKE gemacht worden (*D R P* 201 372, *Ztschr*

angew Chem. **1910**, 1969, *Braunkohle* **1910**, 273). Die Einrichtung der Stufenblase wird durch die Abb 241 wiedergegeben

In dem kegelformigen Destillationsgefaß sind an der Innenseite große ringformige Rippen angebracht, die auf diese Weise ringformige Hohlraume zur Aufnahme des Destilliergutes bilden Der Teer fließt in vorgewarmtem Zustande bei *a* ein, fullt die erste Tasse an und lauft nun, wenn diese voll ist, uber in die zweite, von da in die dritte u. s w., bis alle Tassen mit der Flussigkeit gefullt sind Beim Beheizen wird dann stets der frische Teer in den oberen Tassen sein, der schon teilweise abgetriebene in den unteren. Es werden also zu gleicher Zeit verschiedene Destillationsprodukte entstehen Dem wird Rechnung getragen durch ein getrenntes Abziehen der Dampfe Durch den Blasenrussel bei *b* ziehen die leichten Dampfe ab, durch das Abzugsrohr *D*, das bis zur Hohe der untersten Tasse hineinragt und notigenfalls einen gefalteten Drahtgazekern *F* tragt, der mit dem Schirm *G* gekront ist, die schweren, sie werden durch das Rohr *c*, das durch den Boden der Blase geht, abgeleitet. Der abgetriebene Ruckstand fließt bei *d* ab Die Destillation erfolgt im stark evakuierten Raum, man geht hier bis 70 *cm* und mehr Quecksilbersaule Unterdruck. Die Blase hat den Vorteil, daß die beheizten Gefaßwände stets mit Flussigkeit bedeckt sind, und daß keine Dampfe mit heißen Wandungen in Beruhrung kommen und dort zersetzt werden konnen Ferner faßt die Blase nur sehr wenig Material, etwa 600 *kg*. Die Feuersgefahr beim Undichtwerden wird dadurch sehr vermindert. Eine Anzahl dieser Blasen war jahrelang auf der Fabrik Gerstewitz in Betrieb.

Auf dem Gebiete der Braunkohlenteerdestillation hat man sich in neuerer Zeit die Erfahrung der Petroleumdestillation zunutze gemacht und die kontinuierliche Destillation des Erdöls auf den Braunkohlenteer übertragen. Nach diesem Verfahren wird der in den Anlagen der DEUTSCHEN ERDÖL A.-G. in Rositz gewonnene Teer destilliert. Es sind jeweils eine Anzahl Blasen hintereinandergeschaltet, die verschiedene Temperatur haben. Der in der einen Blase abgetriebene Teer fließt dann der nächsten, etwas niedriger stehenden Blase zu und wird dann von der nächst hoher siedenden Fraktion befreit. Die Destillierblasen sind nach der Art der CORNWALL-Kessel mit innenliegenden Heizröhren gebaut und haben jeweils etwa 40 m^3 Inhalt. Sie arbeiten unter hohem Vakuum mit etwa 68 *cm* Unterdruck Die Wärme der Destillatdämpfe wird gleich zum Vorwarmen und Entwässern des frischen Teers verwendet Die Entwasserung geschieht weniger durch Verdampfen des im Teer enthaltenen Wassers, sondern dadurch, daß der Teer infolge seiner hohen Temperatur dunnflüssig wird und sich das Wasser leichter absetzt, man erspart so die Verdampfungswärme für das Wasser. Bei dem kontinuierlichen Gang dieser Hochvakuumblasen kann man den Teer naturlich nicht bis zur Trockne abtreiben, da man ja den Koks diskontinuierlich entfernen muß. Man treibt deshalb nur etwa 70—80% des Teeres ab und bringt den Rest in besonderen Rückstandsblasen zur Trockne. Eine Großraumdestillierblase liefert in der Stunde etwa 1,5—2 m^3 Destillat Der Temperatursprung von einer Blase zur anderen beträgt etwa 15°, und der Teer gelangt schon, durch die Destillatdämpfe vorgewärmt, mit etwa 180—200° in die erste Destillierblase. In Abb. 242 ist eine solche Hochvakuumdestillieranlage, aber nur mit einem Kessel, schematisch dargestellt Ein Schema mit 8 Kesseln ist in GRAEFE, Die Braunkohlenteerindustrie, S. 58, gegeben Dieses Verfahren von STEINSCHNEIDER-PORGES und der BRUNN-KONIGSFELDER MASCHINENFABRIK hat sich in Rositz sehr gut bewährt Es erfordert aber sehr große Teermengen, um seine Vorzuge ganz ausnutzen zu konnen.

Abb 241. Stufenblase von WERNECKE

Ein Verfahren, das auch kleinere Mengen Teer zu destillieren gestattet, ist das von BORRMANN mit Hilfe der KUBIERSCHKY-Kolonne. Es besteht aus einer Kolonne, in die hocherhitzter Teer eintritt, der in Schlangenvorwarmern auf hohe Temperatur vorgewarmt war. Diesem in der Kolonne herabstromenden Teer führt man überhitzten Wasserdampf entgegen, so daß hier alle Fraktionen, die man gewinnen will, auf einmal abgenommen und durch fraktionierte Kondensation getrennt werden müssen. Auch auf diesen Kolonnen ist es natürlich nicht möglich, Teer auf Koks aufzuarbeiten. Das Verfahren eignet sich zur Destillation asphaltreicher Generatorteere,

die man in einem Arbeitsverfahren auf Pech abtreibt, bei Paraffinteeren muß der Teerrückstand dann in besonderen Koksblasen auf Koks abgetrieben werden (s. Destillieren).

Ein besonderes Verfahren war die von KREY eingeführte Druckdestillation (*D. R. P.* 37728). Sie bezweckt, durch Destillation schwerer Öle bei höherem Druck, etwa 2–6 *Atm*, leichte Öle zu erzeugen. Man konnte so aus schweren Paraffinölen Leuchtöle gewinnen. Das Verfahren der Druckdestillation wird jetzt in abgeänderter Form in der Petroleumindustrie in größtem Maßstabe zur Erzeugung von Benzin angewendet, und man kann schätzen, daß in den Vereinigten Staaten allein im Jahre etwa 10 Million. *t* Benzin durch Druckdestillation aus schweren Mineralölen erzeugt werden (s. Erdöl).

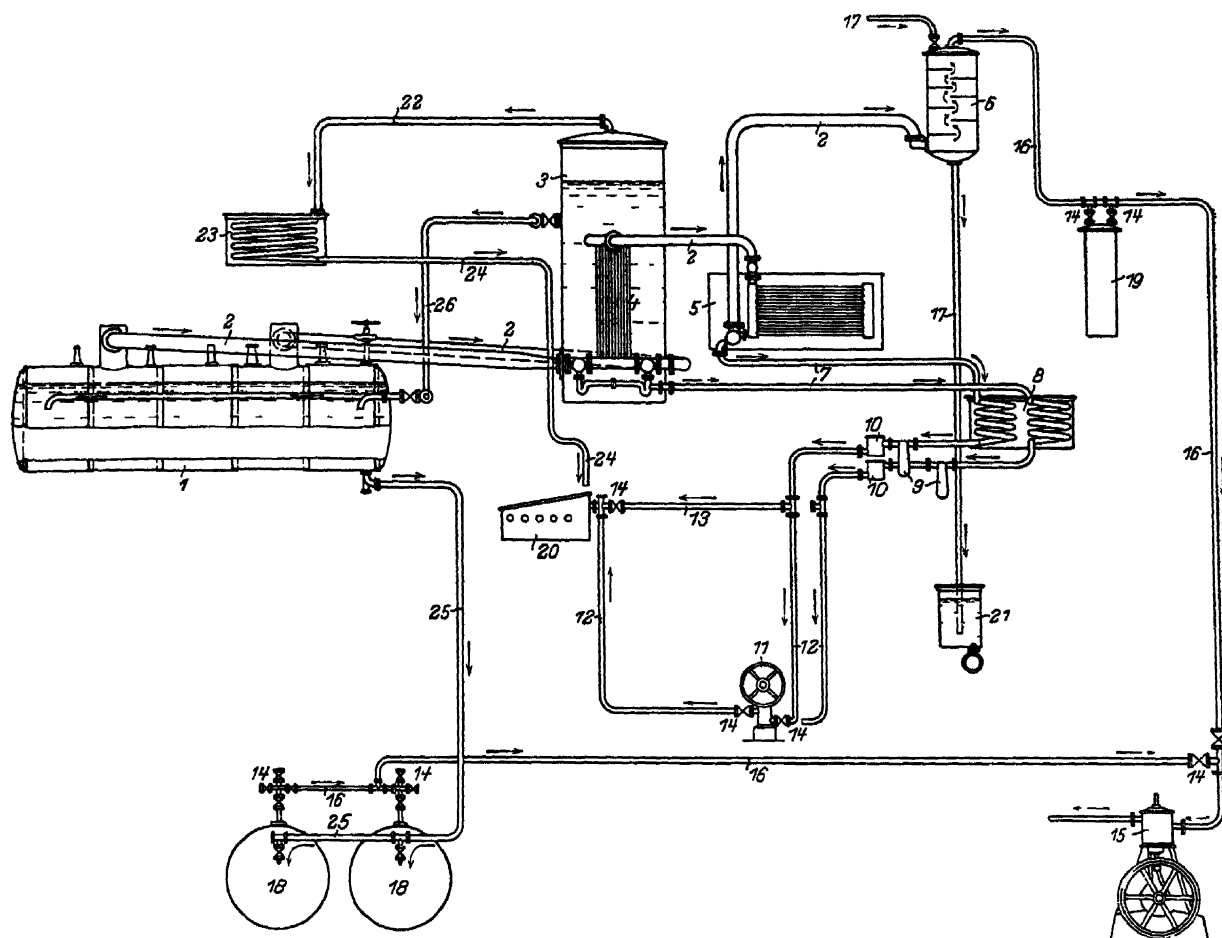
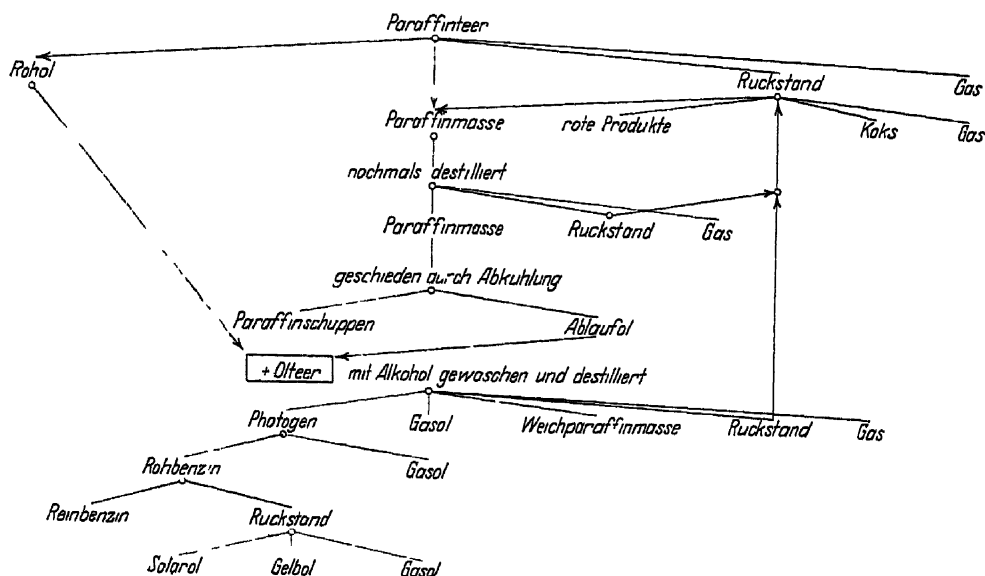



Abb 242 Kontinuierlich arbeitende Hochvakuumdestillationsanlage, System STEINSCHNEIDER-PORGES, der BRUNN-KONIGSFELDER MASCHINENFABRIK

1 Destillierblase, *2* Öldampfleitungen, *3* Ölvorwärmer, *4* Dephlegmator, *5* Wasserkühler, *6* barometrischer Kondensator; *7* Destillatleitungen, *8* Destillatkühler, *9* Siphon, *10* Entgasungsrohr, *11* Destillatpumpen, *12* Destillatsaug- und -druckleitungen, *13* Umschaltung, *14* Ventile, *15* Luftpumpe, *16* Luftpumpenleitung, *17* Wasserleitungen, *18* Teerrückstandskessel, *19* Reguliergefäß, *20* Entgasungskasten, *21* Siphonverschluß, *22* Gasleitung vom Vorwärmer; *23* Wasserkühler, *24* Destillatleitungen, *25* Teerrückstandsleitung, *26* Teerfülleitung

Auch jetzt werden die Öle der Braunkohlenteerindustrie nochmals destilliert, doch geschieht dies nur, um sie nach ihrer chemischen Reinigung, die später beschrieben wird, in einzelne Fraktionen zu zerlegen. Die Apparatur ist im allgemeinen derjenigen der Teerdestillation ähnlich.

Nicht nur die Rohöle werden einer nochmaligen Destillation unterworfen, sondern auch die Ablauföle, die bei der Gewinnung des Rohparaffins aus den Paraffinmassen entfallen. Diese Ablauföle werden nochmals destilliert, um sie gleichfalls in einen paraffinarmen und paraffinreichen Teil zu spalten Der paraffinarme

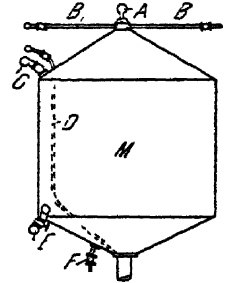
Teil wird als Gasol verwendet, der paraffinreiche Teil wandert zu den Paraffinmassen zwecks nochmaliger Krystallisation zuruck. Welche Produkte man bei der Destillation des Teers erhalten will, wird oft durch die Marktlage bedingt, weshalb ein Destillationsschema sich nicht gleich bleibt, sondern manchmal geändert wird. Auch hat fast jede Fabrik kleine besondere Abweichungen, indem sie eine größere oder geringere Anzahl Destillate, Zwischen- und Endprodukte herstellt als eine andere. Nachstehendes Schema ist deshalb nur als eines von vielen Beispielen anzusehen

Die Behandlung der Teerdestillate mit Chemikalien.

Samtliche Produkte der Destillation des Braunkohlenteers werden einer chemischen oder physikalischen Behandlung unterworfen, manchmal sogar mehrmals in Form ihrer Rektifikationsprodukte. Der Zweck der Behandlung ist die Entfernung von Korpern, die die Eigenschaften der Endprodukte schädlich beeinflussen konnen, wie Farbe des Paraffins, Geruch der Ole, Lichtbeständigkeit der Produkte u. dgl Die chemische Behandlung, soweit sie vorgenommen wird, erfolgt fast überall in derselben Weise und mit denselben Chemikalien, namlich Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Natronlauge. Eine Behandlung mit verdünnter Schwefelsaure von etwa 50° *Bé* hat den Zweck, vor allem die Pyridinbasen, die in geringer Menge im Braunkohlenteer enthalten sind, zu beseitigen Auf die Behandlung mit verdunnter Säure folgt eine solche mit *konz.* Säure von 66° *Bé* Wahrend man von verdünnter Saure nur etwa $^1/_4-^1/_2\%$ anwendet, werden von der *konz* Saure $3-7\%$, je nach der Natur des zu behandelnden Produktes, erfordert. Die Behandlung mit dieser *konz* Saure hat den Zweck, die von pyrogener Zersetzung herruhrenden Brandharze zu entfernen, die die Farbe des Paraffins beeintrachtigen konnten, stark riechende Zersetzungsprodukte herauszulösen und einen Teil der ungesättigten Verbindungen, die im gleichen Sinne wirken konnten, teils zu losen, teils zu zerstoren Der Vorgang bei dieser chemischen Behandlung ist ein doppelter· einmal wirkt die Schwefelsaure selbst losend, teils physikalisch, teils chemisch durch Bildung von Sulfosauren, zum anderen aber wirkt sie als Oxydationsmittel, wie aus dem starken Geruch nach schwefliger Saure hervorgeht, der bei der Behandlung auftritt und nur durch Reduktion der Schwefelsaure zu erklären ist. Nach der Behandlung mit Schwefelsaure wird die eine dicke schwarze Masse bildende Abfallsaure abgezogen. Das behandelte Ol oder die Paraffinmasse wird zunachst mit Wasser gewaschen und dann mit Natronlauge behandelt Die Natronlauge, in einer Konzentration von 38° *Bé* angewendet, hat zum geringsten Teil den Zweck, Reste von Schwefelsaure und Sulfosauren, die in den behandelten Produkten zuruckgeblieben sind, zu neutralisieren,

sie soll in erster Linie die phenolartigen Verbindungen, meist Homologe des Phenols, lösen. Diese Phenole haben einen sehr unangenehmen Geruch, beeinträchtigen als gute Lösungsmittel die Abscheidung des Paraffins beim Krystallisierprozeß und vermindern außerdem stark die Gasausbeute aus den Ölen, sofern diese zur Vergasung kommen, und werden deshalb entfernt. Ein Teil der Phenole geht schon durch Bildung von Sulfosäuren beim Behandeln der Destillate mit Schwefelsäure in Lösung. Auf das Behandeln mit Natronlauge folgt abermals ein Waschen mit Wasser, worauf die Produkte zur Weiterverarbeitung, sei es durch Rektifikation oder Krystallisation, fertig sind. Auch die Endprodukte der Öle, namentlich der leichteren Öle, unterliegen nochmals einer chemischen Behandlung mit Säure und Lauge, um ihre Farbe und ihren Geruch zu verbessern.

Abb. 243. Mischanlage. *A* Gasabzugsrohr; *B* Leitungen für Lauge und Schwefelsäure; *C* Teerleitung; *D* Preßluftleitung; *E* Teerablaß; *F* Säureablaß; *M* Mischgefäß

Das Mischen geschieht in großen eisernen oder hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Behaltern, wie sie durch die nebenstehende Abb. 243 dargestellt werden. Das Rühren geschah früher mechanisch mit Flügeln, jetzt allgemein durch Einleiten von Preßluft auf den Boden des Gefäßes. Nur bei leichtsiedenden Produkten, wie Gasbenzin, verwendet man mechanisch arbeitende Rührer Die Reaktionsprodukte, Abfallschwefelsäure und Kreosotnatrium, werden fur sich selbst weiterverarbeitet. Die Schwefelsäure wird durch Einleiten von Wasserdampf aufgekocht, wobei sich schwarze Saureharze oben abscheiden und eine verdünnte Säure von 30—40° *Bé* zurückbleibt, die weggelassen wird Die Säureharze werden entweder auf Asphalt weiterverarbeitet, manchmal aber auch mit Dampf zerstäubt und unter den Kesseln oder Destillierblasen verbrannt. Die Kreosotlauge wird mit Wasser versetzt, wobei sich noch Olteilchen absetzen, die mechanisch mitgerissen oder gelöst waren und nun in den Betrieb zurückgehen Die verdünnte Kreosotlauge wird teils zur Imprägnierung von Grubenhölzern für den Braunkohlenbergbau benutzt, teils wird sie durch dünne Abfallsäure, herrührend vom Mischbetrieb, zerlegt; das sich abscheidende Rohkreosot wird mit den Säureharzen vereinigt und das Gemisch dann auf Kreosotol als Destillat und Asphalt als Rückstand destilliert. Die Destillation des Gemisches findet unter Zuhilfenahme von Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck statt Das übergehende Kreosotol enthält etwa 50% Phenole; den Rest bilden neutrale Öle, teilweise von noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung. Das Kreosotöl wird im Gemisch mit Steinkohlenteerölen zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen, Holzmasten u dgl, auch als Heizol verwendet. Der Asphalt bildet eine schwarze, glänzende Masse von 80—100° *Schmelzp* und wird zu billigen Eisenlacken verwendet.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Chemikalien zu regenerieren, namentlich das Ätznatron, doch haben bis jetzt diese Vorschläge nicht zur allgemeinen Anwendung geführt. Mehr Erfolg haben aber neueste Versuche gehabt, die schädlichen und storenden Bestandteile der Braunkohlenteerprodukte nicht durch chemische, sondern durch physikalische Behandlung zu entfernen Hier ist zu nennen das von GRAEFE herrührende, den RIEBECKschen Montanwerken unter *D. R. P.* 232 657 geschützte Verfahren, die Braunkohlenteerprodukte oder den Braunkohlenteer selbst durch Alkohol zu waschen und ihnen so die Bestandteile zu entziehen, die man jetzt durch Waschen mit Schwefelsäure und Natronlauge entfernt GRAEFE fand, daß beim Behandeln von Braunkohlenteerolen mit 96%igem Alkohol die Kreosote und die durch Zersetzung der Harzbestandteile des Bitumens herrührenden harzolartigen, schweren Öle gelost werden, wahrend die eigentlichen Paraffinkohlenwasserstoffe sich nur wenig lösen Das Verfahren kann mit Hilfe von

KUBIERSCHKY-Kolonnen (s. Destillation) kontinuierlich gestaltet werden, wie es die untenstehende Abb. 244 andeutet.

Aus einem Vorratsbehalter fur Teer oder Teerol *A* laßt man das zu reinigende Produkt der Kolonne *B* zufließen, wahrend von unten her aus dem Behalter *J* Spiritus entgegenstromt Der Spiritus ist leichter als der Teer, steigt in dem Teer nach oben und nimmt dabei die Kreosote und sonstigen zu entfernenden Ole auf, wahrend unten der davon befreite Teer austritt Dieser Teer wird in die Kolonne *C* gepumpt und hier durch Einleiten von direktem Wasserdampf von Resten von Spiritus, die er noch enthalt, befreit Die aus der Kolonne *B* oben abgezogene alkoholische Losung gelangt auf die großere Kolonne *D*, wo gleichfalls der Spiritus durch unten eingeleiteten Dampf abdestilliert wird. Die Spiritusdampfe vereinigen sich in den Abgangsleitungen der Kolonnen *C* und *D* und werden im Kuhler *G* niedergeschlagen, um von neuem in den Kreislauf zu gelangen Bei der Kolonne *C* lauft unten ein Gemisch von Wasser und gereinigtem Teer oder Teerol ab, wahrend am unteren Ende von *D* ein Gemisch von Wasser und Kreosotolen abgeht, das durch Florentiner Flaschen geschieden wird. Die Kreosotole, die mit Spiritus aus dem Braunkohlenteer gewaschen worden sind, gehen unter dem Namen Fresol.

Das Fresol, das bei der Alkoholbehandlung entfallende Extrakt, ist von schwarzer Farbe; seine Eigenschaften sind folgende:

Spez Gew	1,010 – 1,04
Kreosotgehalt (mit Natronlauge von 38° *Bé* bestimmt)	60 – 90%
Viscositat bei 20°	5 – 10
Fp	100 – 110°
Stockpunkt	+4 – +6°
Asphaltgehalt	3 – 6%

Elementaranalyse: $C = 80{,}2\%$, $H = 8{,}8\%$, $S = 2{,}0\%$, $O + N = 9{,}0$.

Die Verbrennungswärme liegt bei 8900–9000 *Cal.*, der Heizwert bei 8400 bis 8500 *Cal.* (ERDMANN-DOLCH, Die Chemie der Braunkohle. Techn Teil, S 150).

Die so gereinigten Braunkohlenteerprodukte brauchen, wenn uberhaupt, nur ganz geringe Mengen von Chemikalien zur endgültigen Reinigung. Die eigentlichen Kosten beschränken sich auf den Dampf, der zum Abtreiben des Spiritus verwendet wird, und auf den Verlust an Spiritus, der teilweise mit dem Abwasser abgeht, teilweise auch in den Produkten bleibt. Dieser Verlust betragt erfahrungsgemaß unter 0,5 *kg* pro 100 *kg* Teeröl. Nach diesem Verfahren werden jahrlich etwa 40 000 *t* Braunkohlenteer behandelt Das Verhältnis von Teer zu Alkohol betragt 1.1, die obere Schicht enthält 80–95% der angewendeten Menge Alkohol sowie die herausgelosten Stoffe Die untere Schicht besteht aus dem gewaschenen Teer, der noch 5–20% des Alkohols enthalt. Kreosotreiche Generatorteere und Generatorteerdestillate lassen sich nicht mit Alkohol ohne weiteres waschen, da sie sich infolge ihres hohen Kreosotgehaltes vollstandig in Alkohol losen; doch ist es nach Versuchen von GRAEFE moglich, durch selektives Waschen erst mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol auch solche Teere zu waschen. In gleichem Sinne hat ERDMANN (*D. R. P.* 360 745) verdünntes Aceton zum Waschen verwendet Solche kreosotreiche Teere lassen sich aber nach Versuchen von SCHONFELD in einfacher Weise dadurch technisch entkreosotieren, daß man sie mit einer geringen Menge von *konz.*

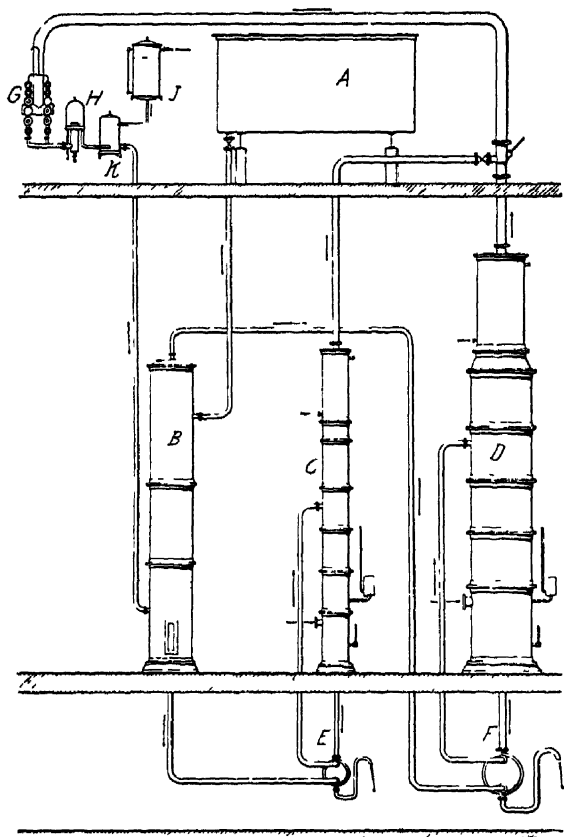



Abb 244

Spritwasche fur Paraffinole mit kontinuierlich arbeitenden Kolonnen, Patent KUBIERSCHKY

Salzsaure mischt. Es bildet sich dann eine untere kreosotreiche und eine obere kreosotarme Schicht. Das Verfahren wird technisch schon ausgeführt. Eine genaue Erklärung für den Chemismus der Reaktion hat man jedoch noch nicht gefunden. Mitteldeutsche Schwelteere mit geringem Kreosotgehalt lassen sich nicht auf diese Weise behandeln, sondern nur kreosotreiche.

Weiter ist hier zu nennen das EDELEANU-Verfahren (*D. R. P.* 216459), das in ahnlicher Weise arbeitet wie das von GRAEFE, nur daß hier an Stelle des Alkohols flüssige schweflige Säure verwendet wird. Wenn auch das EDELEANU-Verfahren zunächst für die Petroleumindustrie ausgearbeitet wurde (s. Erdöl), läßt es sich doch auch zur Reinigung von Braunkohlenteerölen verwenden; ein Teil der Braunkohlengeneratorteeröle wird auf diese Weise behandelt. Bei Anwendung des EDELEANU-Verfahrens gehen etwa 60% in Lösung, während beim Alkoholwaschverfahren nur 12—14% herausgelöst werden Das Extrakt ist frei von Paraffin, das im Raffinat verbleibt; infolgedessen ist es möglich, aus dem Extrakt, das auch die viscosen Bestandteile des Braunkohlenteers moglichst enthält, tiefstockende Schmieröle herzustellen.

Paraffinfabrikation.

Der wertvollste Bestandteil des Braunkohlenteers ist das Paraffin, und das Bestreben der Fabrikation ging deshalb von jeher darauf aus, den Teerdestillaten das Paraffin moglichst restlos zu entziehen. Diese Gewinnung konnte bis jetzt wirtschaftlich nur durch Krystallisation erreicht werden, wenn auch Versuche gemacht worden sind, das Problem auf andere Weise zu lösen. So hat man versucht, durch Fällen mit Alkohol, der Paraffin wenig lost, das Paraffin abzuscheiden, mit Aceton, mit Gemischen von Alkohol und Benzol, auch durch flüssige schweflige Säure, jedoch haben diese Versuche, sei es aus technischen oder ökonomischen Gründen; zu keinem Resultat gefuhrt. Die Krystallisation der Paraffinmassen führt man durch Abkühlung herbei und preßt dann das ausgeschiedene Paraffin in Filterpressen ab Schon bei der Destillation des Teers sorgt man für eine Trennung der Paraffinmassen in weichere, die früher sieden und das Weichparaffin enthalten, und in sog. Hartmassen mit dem hochsiedenden Hartparaffin. Die Hartparaffinmassen sind schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, die Weichparaffinmassen flüssig oder butterartig.

Die Ausscheidung des Paraffins aus den Paraffinmassen geschieht mit Hilfe von rotierenden Kuhlkorpern, auf denen sich das Paraffin absetzt, um dann durch Schabemesser entfernt zu werden. Der abgeschabte Brei wird in Filterpressen, wie üblich, in Ol und Paraffinschuppen zerlegt Das Verfahren war schon lange Jahre in der Erdolindustrie (s. Erdol) im Gebrauch und ist in den letzten Jahren auch auf die Braunkohlenteerindustrie übertragen worden Abb. 245, 246 veranschaulichen einen derartigen Apparat von PORGES-NEUMANN, *D R P* 180637.

Der Apparat von PORGES-NEUMANN besteht aus doppelwandigen Kuhlplatten *K*, die durch den Einlaß *E* mit gekuhlter Lauge gespeist werden, die sie bei *A* wieder verlaßt Aut den Kuhlplatten rotieren Schabemesser, die auf der Welle *W* angebracht sind Der durch die Schicht *J* isolierte Trog

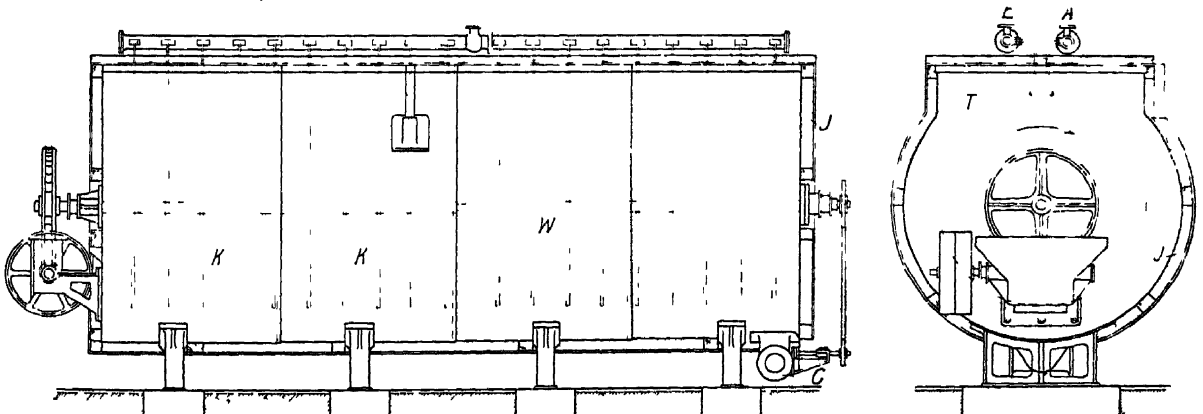



Abb 245 und 246 Paraffinkuhlapparat von PORGES-NEUMANN.

ist mit der zu kühlenden Paraffinmasse gefüllt; auf den Kühlplatten *K* scheidet sich dann das Paraffin aus, von wo es durch die Messer abgekratzt wird Die Paraffinkrystalle bleiben im Gefäß im Öl suspendiert. Nach Beendigung des Kühlprozesses wird die Paraffinmasse aus dem Trog *T* durch eine Pumpe bei *C* herausgesaugt, in die Filterpressen gedrückt und unter einem Druck von 10 *Atm* abgepreßt, wobei das entparaffinierte Öl abläuft, während die Krystalle in der Filterpresse zurückbleiben.

Es kommt bei Anwendung solcher Apparate darauf an, trotz der Bewegung möglichst große Krystalle zu erzielen, die sich besser vom Öl befreien lassen und weniger eingeschlossenes Öl enthalten.

In einem eisernen Zylinder *A* bewegt sich durch Druckwasser, das durch die Ventile *B* zu- und abgelassen wird, ein Kolben, der die Eisenplatte *E* vor sich herschiebt und Preßtücher *F*, die an Eisenstäben aufgehängt sind, gegen die feststehende Rückwand des Apparats preßt In die Preßtücher werden die benzinhaltigen Paraffinkuchen *C* eingelegt und 15–30′ einem Druck von 200 *Atm.* unterworfen, wobei Benzin und färbende Bestandteile herausgepreßt werden. Durch Ablassen des Preßwassers (durch *B*) geht der Kolben wieder zurück, die Paraffinkuchen, die nun viel weißer geworden sind (*D*), werden entfernt und zu gleicher Zeit neue (*C*) eingelegt, wie es die Abb. 247 zeigt

Das Paraffin, wie es aus den Hochdruckfilterpressen kommt, sieht noch nicht weiß aus und ist weit davon entfernt, geruchlos zu sein. Es wird darauf weiter gereinigt, was durch W a s c h e n m i t B e n z i n geschieht. Das Benzin stammt aus dem

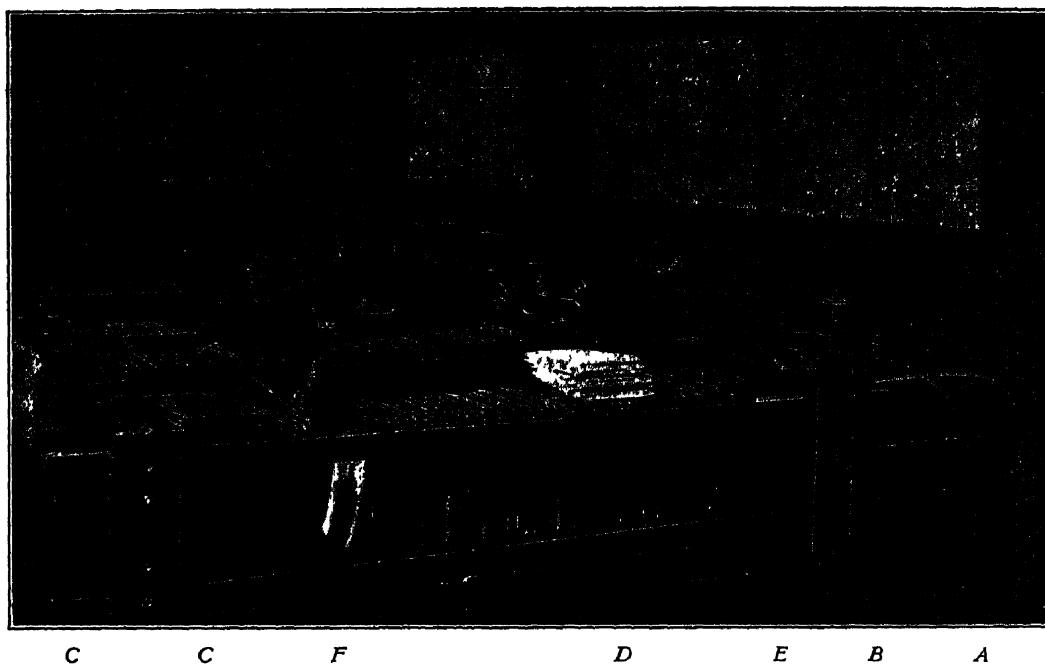



Abb 247 Liegende hydraulische Pressen

Braunkohlenteer selbst und ist die leichteste Fraktion, etwa 3% des Teers ausmachend. Das Paraffin wird mit etwa 10% dieses Benzins zusammengeschmolzen und in flüssigem Zustande auf Wasser gegossen. Es erstarrt in Form von großen, 1–2 *cm* dicken Tafeln, die nach dem Erkalten mit Messern in kleinere Tafeln von etwa 30 × 60 *cm* geschnitten werden und bei einem Druck von etwa 150 *Atm.* zwischen wollenen Tüchern abgepreßt werden (s Abb 247) Dadurch wird das Benzin aus dem Paraffin herausgepreßt und nimmt dabei die riechenden und färbenden Bestandteile, zugleich aber auch etwas Paraffin mit. Die so erhaltenen, schon weißer aussehenden Paraffintafeln müssen nochmals aufgeschmolzen und in der gleichen Weise mit Benzin behandelt werden. Dieser Vorgang wird im ganzen 2–3mal wiederholt. Man erhält so ein ganz weißes Paraffin, in dem aber noch geringe Mengen Benzin enthalten sind. Diese Reste von Benzin werden durch Einleiten von direktem Wasserdampf im Vakuum abgeblasen, was etwa 24^h Zeit in Anspruch nimmt. Nach WALTHER und STEINBRECHER lassen sich durch Abblasen mit überhitztem Wasserdampf, der das geschmolzene, in einer Kolonne herabfließende Paraffin im Gegenstrom durchdringt, die riechenden Bestandteile vollständig entfernen (*Braunkohlenarch.* 7, 10). Das schließlich verbleibende geruchfreie Paraffin

wird noch mit 0,5% Entfärbungskohle durchgerührt und so von dem letzten Rest des noch vorhandenen Farbstoffes befreit. Es wird dann entweder für den Versand in Tafeln gegossen oder wandert direkt zur Kerzenfabrik, die mit jeder größeren Braunkohlenteerdestillation verbunden ist Die Kerze ist die Form, in der die erzeugten Mengen Paraffin am besten auf den Markt gebracht werden.

Das mit Verunreinigungen und Paraffin gesättigte Benzin wird abdestilliert und immer wieder verwendet, so daß nur die unvermeidlichen Verluste durch Verdampfen ersetzt werden müssen Das bei dem Abtreiben zurückbleibende verunreinigte Paraffin wandert wieder zur Krystallisation.

Dieser Preßprozeß mit Benzin ist durchaus nicht als technisch ideal zu bezeichnen und ist bei der Paraffinfabrikation in der Erdölindustrie schon längst durch den Schwitzprozeß ersetzt worden. Der Schwitzprozeß beruht darauf, daß man das Paraffin in dünnen Tafeln auf feinen Drahtnetzen längere Zeit in geheizten Räumen lagern läßt, deren Temperatur etwas unter dem Schmelzpunkt des Paraffins liegt. Zu diesem Zwecke werden die Paraffinschuppen geschmolzen und dann in große eiserne, flache Gefaße gebracht, die mit Siebeinsätzen versehen sind. Diese Gefaße werden bis zum Siebeinsatz mit Wasser gefüllt, auf das man dann das Paraffin gießt. Es erstarrt dort, das Wasser wird abgelassen und der Paraffinkuchen nun gelinder Wärme ausgesetzt. Die öligen Bestandteile des Paraffins scheiden sich dabei von den festen Anteilen und laufen durch das Sieb, und es bleibt bloß noch das hochschmelzende Paraffin übrig, das mit Entfärbungspulver ev. unter vorheriger Behandlung mit Schwefelsäure weiter gereinigt wird, um ein verbrauchsfertiges Produkt zu geben. An manchen Orten der Braunkohlenteerindustrie hat man das Schwitzverfahren wieder verlassen und ist zum Preßverfahren übergegangen.

Weitere Versuche, den Preßprozeß zu ersetzen, sind von Graefe gemacht worden, der durch Waschen der Preßschuppen mit Aceton, flüssiger schwefliger Säure oder, was sich am besten bewährt hat, mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol die anhängenden Öle abwusch, bis die Schuppen rein weiß waren. Um die letzten Spuren Öl zu entfernen, die in den Krystallen saßen, löste er die gereinigten Paraffinschuppen in Benzol und fällte sie mit Alkohol aus. Da beim Destillieren eines Benzol-Alkohol-Gemisches das Benzol im wesentlichen zuerst übergeht, so kann man die erste Fraktion zum Lösen und die später folgende zum Fällen der abgekühlten Benzol-Paraffin-Lösung benutzen Das Verfahren ist neuerdings von den Riebeckschen Montanwerken technisch ausgestaltet worden Das Waschen der Paraffinschuppen geschieht in Zentrifugen, und es kommt vor allem darauf an, die Waschmittelverluste so niedrig wie möglich zu halten

Die Reinigung der Weichparaffinschuppen unterscheidet sich in Einzelheiten von der der Hartparaffinschuppen. Die entölten Weichparaffinschuppen zeigen im Gegensatz zu den Hartparaffinschuppen kein gelbliches, sondern mehr ein graues Aussehen, enthalten nicht so viel Farbstoffe und lassen sich leichter reinigen als das Hartparaffin Die endgültige Reinigung geschieht gleichfalls durch Pressen mit Benzin. In vielen Fällen führt man die Reinigung nicht vollständig bis zum weißen und geruchlosen Paraffin durch, sondern preßt nur einmal und mahlt die so entstandenen Paraffinkuchen in Dismembratoren Man gewinnt auf diese Weise ein weißes Pulver von Paraffinstückchen, die im geschmolzenen Zustande zur Imprägnierung von Zündhölzern in Zündholzfabriken verwendet werden.

Das fertige Weichparaffin hat einen *Schmelzp* von 38—42°, das Hartparaffin einen solchen von 54—56°. Durch Aushalten der letzten Destillate und gesondertes Ausfrieren kann man auch Paraffin erhalten, das bis 60° *Schmelzp.* zeigt Arbeitet man auf Kerzenparaffin, so kann man durch Mischen der Massen ein Paraffin erzielen, das bei 50—53° schmilzt, in welcher Form es dann zum Gießen der Paraffinkerzen verwendet wird, während für Kompositionskerzen (s Kerzenfabrikation) weicheres Paraffin genommen werden kann

Die Verkaufsprodukte der Braunkohlenteerindustrie.

Bei Anwendung des Alkoholwaschverfahrens ist die Ausbeute an technisch verwertbaren Produkten aus dem Teer (vgl. Die Chemie der Braunkohle von ERDMANN-DOLCH, Techn. Teil, S 153):

	%		%
Betriebsstoff	1,0	Fresol .	14,0
Benzin	2,0	Hartparaffin	8,0
Solarol	1,0	Weichparaffin	2,0
Gelböl .	1,5	Teerkoks	3,0
Gasol und Paraffinol	53,5	Verlust	14,0

Paraffin. Es ist, wie schon erwähnt, dem Werte nach das Hauptprodukt, wenn es auch der Menge nach nur etwa 10–12% des Braunkohlenteers ausmacht Der größte Teil des von der Braunkohlenteerindustrie erzeugten Paraffins kommt nicht als solches, sondern in Form von Kerzen in den Handel. Das Paraffin stellt eine harte, weiße, namentlich bei Weichparaffin oft durchscheinende Masse dar, die bei 49–60° schmilzt, je nach der Fraktion des Braunkohlenteers, aus der sie dargestellt wurde. Das Paraffin ist unlöslich in Wasser, geschmack- und geruchlos. Es löst sich gut in Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Äther und in Ölen, löst sich nur wenig in Amylalkohol und fast nicht in Äthylalkohol Mit Harz, Wachsen und Fettsäuren laßt es sich zusammenschmelzen Von Sauren wird es nur wenig angegriffen. Beim Behandeln mit Luft in der Wärme, namentlich in Gegenwart von Katalysatoren, bildet es Fettsäuren. Von dieser Eigenschaft hat man während des Krieges Gebrauch gemacht, um Fettsäuren zu gewinnen, und es ist möglich, daß bei steigender Paraffinproduktion das Verfahren noch große Bedeutung gewinnt. Diese Oxydation des Paraffins ist während des Krieges in technischem Maßstabe von den Firmen FANTO und BERGMANN ausgeführt worden (vgl *Ztschr angew. Chem* **31**, 69, 115, 148, 252 [1918]; ferner FISCHER und SCHNEIDER, Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle **4**, 8–143; GRUN, ULBRICH und WIRTH, *Ztschr. angew. Chem.* **1920**, 291; LOFFL, *Chem-Ztg* **1920**, 561). Beim Erhitzen mit aktiver Kohle wird es in Leichtbenzin, Schwerbenzin, Petroleum und Gasöl verwandelt (H. HERBST, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 194 [1926]).

Paraffin besteht fast nur aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe und enthält nur geringe Mengen ungesattigter Kohlenwasserstoffe Im Licht farbt es sich bei langerem Lagern gelblich, u. zw umsomehr, je weniger sorgfältig es gereinigt war Paraffin ist ein Nichtleiter der Elektrizitat, und es leitet die Warme sehr schlecht Es ist leichter als Wasser, seine Dichte betragt nach Untersuchungen von GRAEFE bei Braunkohlenteerparaffin von 41,8° *Schmelzp* im festen Zustand 0,878, im geschmolzenen Zustand 0,780, fur Hartparaffin von 54,6° *Schmelzp* im festen Zustande 0,917, im geschmolzenen Zustande 0,781 Die Schmelzwarme betragt nach GRAEFE 36 *Cal* Das Hartparaffin kommt in etwa 1 *kg* wiegenden Tafeln in den Handel, die in Blechformen gegossen werden Das Weichparaffin wurde sich aus den Blechformen schlecht entfernen lassen und wird einfach in 2–3 *cm* dicker Schicht auf Wasser gegossen, dann in kleinere Tafeln zerschnitten und verpackt Das gilt nur von raffiniertem Weichparaffin Das halbraffinierte, das zur Impragnierung von Streichhölzern verwendet wird, wird, wie schon erwahnt, in Pulverform ubergefuhrt und in Fassern verschickt. Außer zur Herstellung von Kerzen wird das Paraffin zur Fabrikation wasserdichter Stoffe und Papiere, zur Herstellung wachsartiger Uberzuge auf Gegenstanden und zur Vermischung mit Wachsen gebraucht. In der Elektrotechnik dient es als Isolationsmittel wegen seiner geringen Leitfahigkeit

Die Ole bilden der Menge nach die Hauptprodukte des Braunkohlenteers Wahrend sie dem Werte nach fruher weit hinter dem Paraffin rangierten, sind neuerdings die Paraffine weniger wertvoll und die Ole teurer geworden. Vor allem ist diese Umwertung durch die großen Mengen Paraffin bewirkt, die aus Erdol

erzeugt werden; andererseits haben die Ölpreise infolge neuer Verwendungsweisen, wie als Heizöl und zum Betriebe von Dieselmotoren, angezogen. Es seien die einzelnen Öle nachstehend beschrieben, u. zw. der Systematik wegen geordnet nach ihren Siedepunkten.

Das Gasbenzin, das durch Auswaschen des Schwelgases mit Lösungsmitteln gewonnen wird, ist schon S. 600 geschildert worden

Der am leichtesten siedende Bestandteil des Braunkohlenteers ist das Benzin. Es hat ein *spez. Gew.* von 0,790—0,810 und siedet etwa zwischen 100 und 200°. Der Flammpunkt beträgt 25—30°. In der Regel gelangt das Benzin nicht zum Verkauf, sondern wird in der vorher beschriebenen Weise zum Reinigen des Paraffins benutzt. Das ganze, in Mengen von 2—3% (auf den Teer berechnet) gewonnene Benzin wird für diesen Zweck gebraucht.

Die nächsthöhere Fraktion ist das Solaröl. Das Solaröl ist eine farblose Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 0,825—0,835; es siedet etwa zwischen 130—240° Früher diente es fast ausschließlich zum Brennen auf Lampen nach Art der Petroleumlampen, nur mit etwas stärkerem Luftzug. Störend war hierbei sein ziemlich großer Schwefelgehalt von 0,7—0,8% Jetzt wird nur noch ein geringer Teil zum Brennen verwendet. Es ist für diesen Zweck fast allgemein durch Petroleum ersetzt worden. Dagegen wird es viel zum Betrieb von Motoren nach Art der Petroleummotoren gebraucht, wobei sein Schwefelgehalt weniger stört Ferner dient es in manchen Zweigen der chemischen Industrie als Lösungs- und Extraktionsmittel.

Die auf das Solaröl folgende Fraktion ist das Putzöl, etwa im *spez Gew.* 0,850—0,860 Es sieht gelblich aus, siedet zwischen 200—300° und dient zum Waschen von fettigen Maschinenteilen, auch sonst als Wasch- und Extraktionsmittel, soweit sein anhaftender Geruch nicht stört.

Gelböl und Rotöl, die höhersiedenden Fraktionen, haben ihren Namen von ihrer Farbe erhalten Sie haben ein *spez. Gew.* von 0,865—0,880 und sieden zwischen 200—325°. Sie dienen zur Herstellung von feineren Wagenfetten, auch als Gasöl und Treibmittel für kleinere Dieselmotoren, da sie sich infolge ihrer höheren Dünnflüssigkeit leichter zerstäuben lassen als die schweren Gasöle, die hauptsächlich für die großen Motoren gebraucht werden

Das Gasöl hat ein *spez Gew* von 0,880—0,900, hat eine rotbraune Farbe und siedet der Hauptsache nach zwischen 225 und 360°, entflammt etwa bei 90 bis 100° und enthält noch geringe Mengen Kreosot. Es diente, wie sein Name sagt, zur Herstellung von Ölgas, später auch von carburiertem Wassergas, wird aber jetzt fast ausschließlich als Treiböl für Dieselmotoren und als Heizöl benutzt Das Ölgas, soweit es noch zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen benutzt wird, wird jetzt der Billigkeit halber meist direkt aus Braunkohlenteer hergestellt (PINTSCH).

In gleicher Weise wie das Gasöl wird das Paraffinöl verwendet, das als Ablauföl der Weichparaffinmasse bei der Gewinnung der Weichparaffinschuppen entsteht und eine nochmalige Destillation nicht lohnt Es ist dunkler gefärbt als das Gasöl und hat ein *spez Gew.* von etwa 0,900—0,930 Es entflammt bei etwa 100 bis 130° und siedet der Hauptmenge nach über 300° Sein unterer Heizwert beträgt wie beim Gasöl 9700—9800 *Cal*

Ein Teil des Paraffinöls wird zur Herstellung von Wagenfetten und Schmiermitteln gebraucht Als Schmiermittel selbst sind die Öle wegen ihrer verhältnismäßig geringen Viscosität (etwa 2—3 Englergrade), nicht zu verwenden, sondern nur als Zusatzmittel Weitere Mengen dienen zur Erweichung von harten Naturasphalten in der Asphaltfabrikation. Ähnlich wie man den Braunkohlenteer und die Braunkohlenteeröle mit Alkohol waschen kann, so kann man auch nach dem Verfahren von EDELEANU, *D. R P* 216 459 (s Erdöl), Braunkohlenteeröl mit flüssiger schwefliger Säure waschen, wie man es bei der Petroldestillation schon tut Das Verfahren wird von der DEUTSCHEN ERDÖL A-G in Rositz ausgeübt und vor allem zur Herstellung von Schmierölen aus Braunkohlenteer benutzt.

Die Frage der Herstellung von Schmierölen war namentlich im Kriege und kurze Zeit nach dem Kriege für Deutschland von großer Bedeutung, und es wurden sowohl aus Steinkohlenteer wie auch aus Braunkohlenteer nicht unwesentliche Mengen Schmieröl hergestellt, die aber den Petrolschmierölen an Qualität nicht gleichen. Ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölen, wie es die RIEBECK'schen MONTANWERKE ausübten, bestand darin, das Braunkohlenteeröl (Paraffinöl) mit Chlorzink zu erhitzen, wobei man ein dem Bakuöl ähnliches Produkt erhielt, das bei 50° eine Viscosität von $4^1/_2$ bis 50, einen F_p bis etwa 200° und ein *spez. Gew* von etwa 0,47—98 hatte. Ein Nachteil der Braunkohlenteerschmierole war ihr hoher Stockpunkt, der bei den eben beschriebenen Ölen etwa + 7 betrug, da die Öle ziemlich paraffinhaltig sind. Jetzt hat die Herstellung von Schmierölen und Braunkohlenteerölen ganz wesentlich nachgelassen.

Wie man Petrolöle bei höherem Druck unter Gewinnung von leichter siedenden Kohlenwasserstoffen cracken kann, ist es auch bei Braunkohlenteerölen möglich und verschiedentlich versucht worden. Aus wirtschaftlichen Gründen jedoch, da das Braunkohlenteeröl bei uns zu teuer ist, hat sich das Verfahren nicht eingeführt.

Der Versand der Ole erfolgt fast ausschließlich in Kesselwagen Die Ole werden in 3 Gefahrenklassen eingeteilt und dementsprechend bei der Lagerung behandelt; die 1. Klasse mit einem F_p unter 21° umfaßt nur den Betriebsstoff, die 2. Klasse mit einem F_p von 21—65° das Solarol, in die 3 Klasse mit einem F_p von 65—140° gehoren das Gelbol, das Gasol, das dunkle Paraffinol und das Kreosotol.

Uber die *Nebenprodukte*, Asphalt und Kreosotöl, ist schon gelegentlich der Aufarbeitung der Nebenprodukte einiges gesagt worden. Das Kreosotöl hat ein *spez. Gew.* von etwa 0,950—0,980, je nach dem Kreosotgehalt. Es hat einen sehr unangenehmen Geruch, der auch verhindert hat, daß es trotz seiner guten Desinfektionskraft in größerem Maßstabe als Desinfektionsmittel verwendet wird. Seine Hauptverwendung ist die zur Imprägnierung von Grubenhölzern in Form von Kreosotnatron und von Eisenbahnschwellen im Gemisch mit Steinkohlenteerölen.

Der Asphalt, der bei der Destillation des Kreosotols hinterbleibt, schmilzt bei etwa 80—100°. Er löst sich leicht in Benzol, nur teilweise in Terpentinöl und Benzin und wird in der Lackfabrikation gebraucht. Wird er nicht so weit abgetrieben, so hinterbleibt ein Saureharz-Goudron, der nicht spröde ist wie der Asphalt, sondern weich und knetbar Der Goudron wird zu Holzzement, als Verguß- und Isoliermasse bei Bauten gebraucht.

Die Gewinnung des Montanwachses.

Das Montanwachs ist, wie schon früher erwahnt, ein Bestandteil aller mitteldeutschen Braunkohlen, nur daß es in den meisten Fällen nicht in solcher Menge darin vorkommt, daß sich seine Gewinnung lohnt Am reichlichsten war es im Pyropissit vorhanden, der aber schon in früherer Zeit durch das Schwelen so gut wie ganz aufgearbeitet ist und sich nur noch vereinzelt in Nestern findet Im Pyropissit waren bis zu 70% und mehr Montanwachs enthalten, während man heute schon eine Schwelkohle mit 20 bis 25% Montanwachs im trockenen Zustande als sehr wachsreich betrachtet.

Das Montanwachs wird ausschließlich durch Extraktion gewonnen, wenn es sich auch aus stark erhitzter, bitumenreicher Braunkohle durch Auspressen gewinnen läßt. Als Losungsmittel dient in fast allen Fallen Benzol oder nach BUBE ein Gemisch von Benzol mit Alkohol (ERDMANN-DOLCH 277). Solche gemischte Losungsmittel, wie Benzol-Alkohol, haben den Vorteil, daß sie auch das in der Kohle noch enthaltene Wasser losen, das dem Lösungsmittel Benzol allein den Zutritt zu den Wachsteilchen erschwert oder verhindert (*D. R P.* 305 349, 341 763) Dieses Gemisch gibt gegenüber der Anwendung des Benzols allein eine Ausbeutesteigerung auf 150—160%. Besser noch als Benzol-Alkohol wirkt Toluol-Alkohol. Da die grubenfeuchte Kohle etwa 50—60% Wasser enthält und in solchem Zustande nur unvollkommen von Losungsmitteln angegriffen würde, ist eine Trocknung vor der Extraktion

erforderlich. Beim Abbau sind die Kohlen natürlich sorgfältig gesichtet worden, so daß man nur die reichsten Kohlen zur Extraktion verwendet. Derartige Kohlen erkennt man schon an der helleren Farbe, die nach dem Trocknen noch mehr hervortritt. Vor dem Trocknen erfolgt noch eine Zerkleinerung, da gerade die bitumenreiche Kohle oft knorpelig ist. Sie wird durch Quetschwerke auf etwa Erbsen- bis Haselnußgröße zerkleinert. Der dabei abfallende Staub wird abgesiebt, da sich das feinverteilte Material schlecht extrahieren und noch unvollkommener ausdämpfen läßt. Die kleingebrochenen Stücke werden dann getrocknet, wozu man sich der Trockenapparate, wie sie in der Brikettfabrikation gebraucht werden, bedient. Die Kohle wird auf etwa 20–25% Wassergehalt getrocknet, was genügt, dem Lösungsmittel den ungehinderten Durchgang durch die Kohle zu gestatten. Nachdem die Kohle getrocknet ist, wandert sie nochmals über Siebe, um den beim Trocknen entstandenen Staub zu entfernen, der einen ziemlich großen Prozentsatz der Kohlen ausmacht. Die Extraktionsapparate sind meist so eingerichtet, daß sie ein Entleeren der Extraktionskammern am Boden gestatten. Am meisten hat sich der HEYMANNsche Extraktionsapparat eingeführt, der in beifolgender Abb. 248 dargestellt ist.

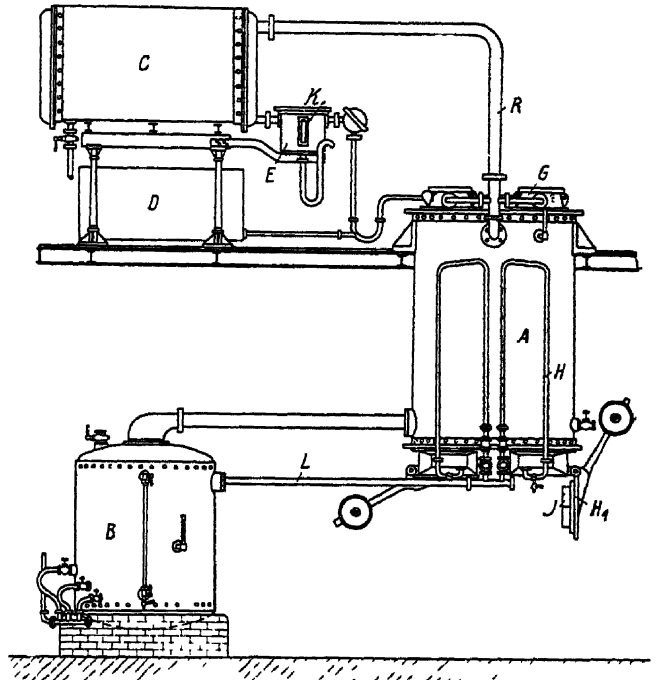



Abb. 248. HEYMANNscher Extraktionsapparat.

H_1, G Deckel, A Extraktionskammer; J Doppelboden; D Vorratsbehalter, H Heberrohr; B Destillator; L Leitung, R Rohr; C Kuhler, E Florentiner Flasche; K Schauglas.

Die Kohle wird durch Forderschnecken oder Forderbander in einen Füllrumpf uber dem Extraktor gebracht. Der Deckel G des Extraktors wird geluftet und die Extraktionskammer A mit Kohle gefullt. Das untere Ende der Extraktionskammer ist durch einen Deckel H_1 verschlossen, der einen mit Filterleinwand bespannten Doppelboden J tragt. Der Deckel G wird dann geschlossen und aus dem Vorratsbehalter D das Losungsmittel auf die Kohlen gelassen. Wenn die Kammer mit dem Losungsmittel gefullt ist, so fließt es durch das Heberrohr H und die Leitung L in den Destillator B, der durch Dampfschlangen geheizt wird. Hierbei verdampft das Benzol, stromt durch den Helmaufsatz um die Extraktorkammer A herum und heizt diese dabei, verlaßt den Heizmantel dann durch das Rohr R und geht nach dem Kuhler C, wo das Benzol niedergeschlagen wird. Durch die Florentiner Flasche E wird es vom Wasser getrennt, fließt dann wieder uber die Kohlen in der Extraktorkammer A und macht so einen stetigen Kreislauf durch. Ist die Kohle genugend extrahiert, was man an der helleren Farbe des durch das Schauglas K stromenden Benzols bemerkt, so schließt man den Losungsmittelzulauf zur Kammer A ab. Man laßt im allgemeinen die Kammer (wechselnd je nach dem Bitumengehalt der Kohle) etwa 4mal abhebern. Eine Kammer faßt etwa 675 *kg* Trockenkohle und erfordert bei 4maligem Abhebern etwa 3000 *kg* Losungsmittel (vgl. ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle, S. 272). Dann leitet man direkten Dampf am Boden der Kammer ein, wodurch das noch an der Kohle haftende Benzol ausgetrieben wird und mit dem uberschussigen Dampf im Kuhler C niedergeschlagen wird. Ist das Benzol abgetrieben, was man am Geruch des Dampfes merkt, den man durch den Probehahn am Deckel G ablaßt, so wird der Dampf abgesperrt und der untere Deckel der Kammer geoffnet, die extrahierte Kohle fallt heraus, worauf die Kammer von neuem mit frischer Kohle gefullt wird. Hat man das Extrakt mehrerer Kammern im Destillator B vereinigt, so dampft man mit indirektem Dampf soviel wie moglich Benzol ab und leitet gegen das Ende noch direkten Dampf durch das Bitumen, um letzte Reste des Losungsmittels abzutreiben. Arbeitet man mit Benzol-Alkohol, so muß man in den Gang der Losungsmitteldampfe, die vom Auswaschen der Kohle herruhren, eine Rektifizierkolonne einschalten, um den Alkohol vom Wasser zu befreien. Das im Destillator verbleibende flussige Bitumen wird durch einen Hahn am Boden von B abgelassen und fließt in Pfannen, wo es erstarrt, nach dem Erkalten wird es zerschlagen und in Sacke gepackt. Ein Apparat mit 4 Kammern vermag in 24^h etwa 8000 *kg* getrocknete Kohle zu extrahieren, aus der etwa 800–1000 *kg* Montanwachs gewonnen werden, wenn die Kohle reich war. Man extrahiert die Kohle nicht restlos, sondern laßt noch einige Prozent Montanwachs darin, da sich die letzten Reste nur schwer entfernen lassen.

Die nebenstehende Abb 249 zeigt die Einrichtung einer MONTANWACHSFABRIK der RIEBECKschen MONTANWERKE in Amsdorf.

Durch Extraktion der Kohle unter Druck ist es nach FISCHER und seinen Mitarbeitern (vgl. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd II, 57) möglich, die Ausbeute an Montanwachs aus der Kohle wesentlich zu erhöhen, doch hat sich das Verfahren nicht in die Praxis eingeführt.

Montanwachsfabriken sind sehr feuergefährlich, austretende Benzoldämpfe entzünden sich oft von allein, wahrscheinlich infolge von elektrischen Entladungen, wie es ja auch bei anderen feuergefährlichen Flüssigkeiten beobachtet worden ist, und es sind eine große Anzahl Montanwachsfabriken, darunter auch große moderne, solchen Bränden zum Opfer gefallen

Eine Montanwachsfabrik mit 40 Extraktionskammern erfordert bei Tag- und Nachtbetrieb einschließlich der Hilfsarbeiter insgesamt etwa 100 Mann Bedienung.

Das Montanwachs stellt dunkle Stücke von muscheligem bis splitterigem Bruch dar, die hart und klingend sind und zwischen 80 und 90° schmelzen. Es besteht aus einem typischen Wachs, ähnlich dem Carnaubawachs, etwa 25—50% Harz, huminsäureartigen Körpern und anderen Verbindungen, die z. Z. noch nicht isoliert sind. Das Harz läßt sich durch Behandeln des gepulverten Montanwachses mit Alkohol oder auch Benzol in der Kälte zum großen Teil entfernen. Man macht davon Gebrauch, wenn man das Wachs für die Raffination vorbereiten will, da sich das Harz schlecht bleichen läßt. Harzarme Wachse sind deshalb wertvoller als harzreiche. Manche Kohlen, z. B. aus der Zittauer Gegend, geben Extrakte, die fast nur aus reinem Harz bestehen, eine Zeitlang war dort auch eine Industrie zur Erzeugung von Erdharz in Tätigkeit Bezüglich der Komponenten des Montanwachses vgl. die Arbeiten von PSCHORR und PFAFF (*B* **53**, 2147), TROPSCH und KREUTZER (*Chem.-Ztg.* **46**, 701), MARCUSSON und SMELKUS (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **13**, 57—60), GRÜN und ULBRICH (*Chem.-Ztg* **41**, 129) Das Wachs ist vor allem in Benzol und anderen Lösungsmitteln löslich, völlig und reichlich löslich aber nur in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten zum größten Teil aus. Das Montanwachs ist nicht unzersetzt destillierbar und geht bei der Destillation zum großen Teil in Paraffin über Es enthält geringe Mengen Asche, die jedoch nicht mitgerissener Kohle entstammt, sondern als Seifen im Montanwachs enthalten sind und mit im Lösungsmittel löslich waren Die Frage nach der Formel der Montansäure ist noch nicht gelöst (vgl darüber ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle, S 296), ebensowenig die der Konstitution, ja auch über die Mengen der im Montanwachs enthaltenen Säuren gehen die Meinungen auseinander, was infolge der verschiedenen Herkunft der Montanwachssorten je nach der Art der Kohle erklärlich ist PFAFF und BERNDT (*Ztschr. angew. Chem.* **1921**, S 324) wiesen in einem Montanwachs 17% freie und 28% veresterte Montansäure nach PSCHORR und PFAFF fanden im Montanwachs ein Tetrakosanol, $C_{24}H_{50}O$, Cerylalkohol, $C_{26}H_{54}O$ und Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, in einer Gesamtmenge von 25% des Montanwachses

Das Montanwachs kostet z Z etwa 40—50 M pro 100 *kg*, es mögen jetzt etwa 12000—15000 *t* in Deutschland gewonnen werden Es wird zu verschiedenen Zwecken verwendet Einmal dient es als Isolationsmittel, da es die Elektrizität so gut wie nicht leitet. Dann wird es zur Herstellung von Schuhputzmitteln (Schuhcreme) verwendet. Ein Teil wird auch raffiniert, indem man es durch Destillation mit Wasserdampf im luftverdünnten Raum und nachfolgendes Pressen mit Benzin oder durch Behandlung des Rohmontanwachses mit Säuren entfärbt. Es gibt dann eine weiße, wachsähnliche Masse, das sog. raffinierte Montanwachs, das als Härtungsmittel für Fette und Wachse gebraucht wird Bei der Destillation wird aber ein großer Teil des Montanwachses aufgespalten, so daß das Destillat nicht mehr aus Estern, sondern aus freier Montansäure besteht. Der spröde carnaubawachsähnliche Eindruck des Montanwachses wird durch die Destillation zerstört, man hat deshalb

versucht, nach Entfernung des Harzes aus dem Wachs das übrigbleibende Material durch Säuren zu bleichen (*D. R. P* 256 856, 275 165), namentlich mit Salpetersäure (*D. R. P.* 406 813) und Gemischen von Schwefelsäure und Salpetersäure Auch Chromsäure im Gemisch mit Essigsäure wird benutzt (*D R. P.* 409 420). Diese so gebleichten Wachse haben gegenüber den durch Destillation gereinigten den Vorzug, daß sie mehr den wachsartigen Charakter behalten haben, und weniger den Fettsäuren ähneln. Von dem erzeugten Rohmontanwachs werden etwa 40% zur Herstellung von gereinigtem und gebleichtem

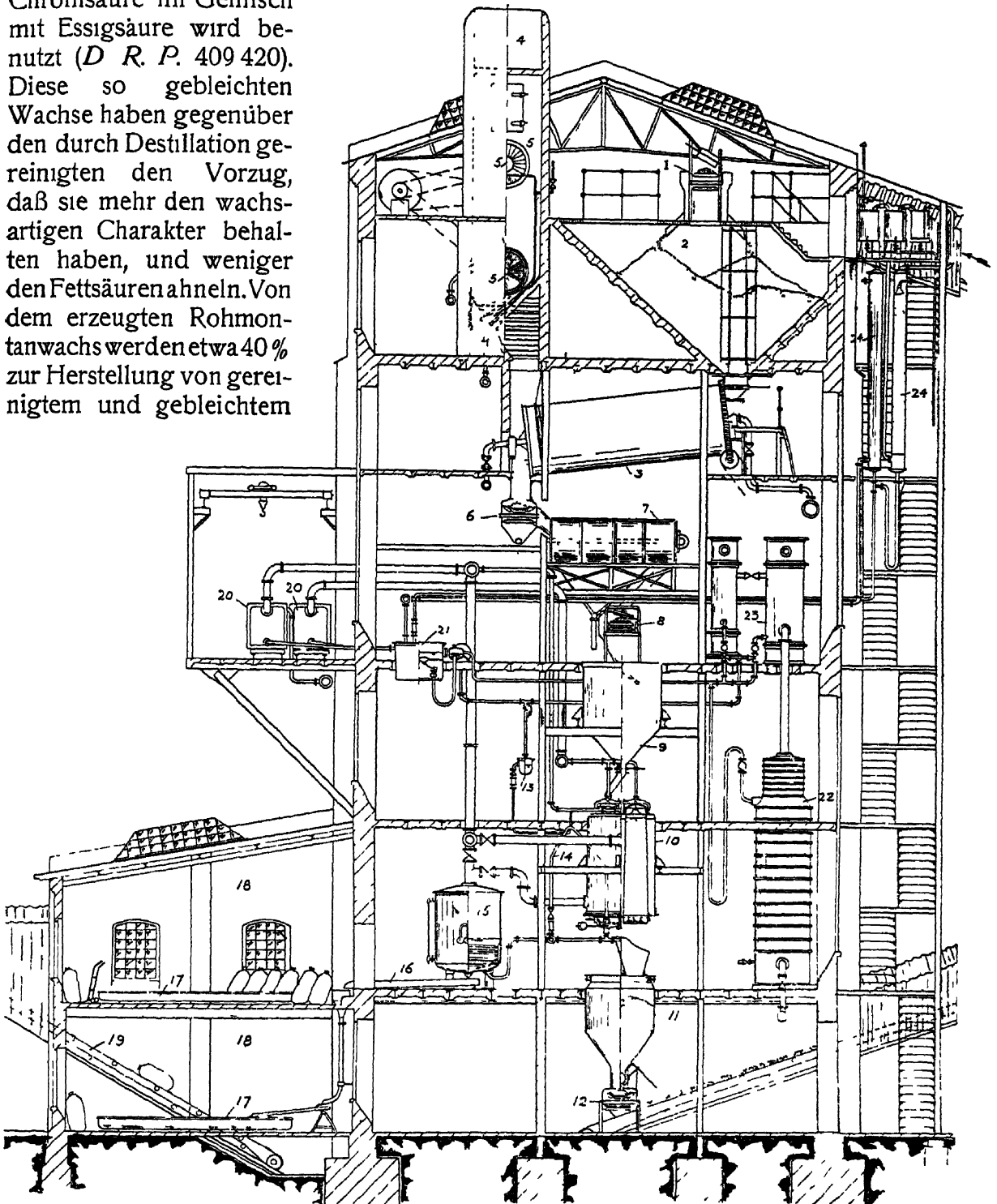



Abb 249 MONTANWACHSFABRIK der RIEBECKschen MONTANWERKE

1 Forderband fur Naßkohle, *2* Vorratsgefäß fur Naßkohle, *3* Rohrentrockner, *4* Schlot; *5* Wrasenentstaubung, *6* Forderband fur Trockenkohle, *7* Sieb fur Trockenkohle, *8* Forderband fur gesiebte Kohle, *9* Vorratsbehalter fur getrocknete Kohle, *10* Extraktoren, *11* Sammelbehalter fur extrahierte Kohle, *12* Forderband fur extrahierte Kohle zu den Kesseln, *13* Losungsmittelverteiler, *14* Heberrohre fur Benzol-Montanwachs-Losung aus den Extraktionskammern, *15* Destillator fur Montanwachslosung, *16* Montanwachsleitung zu den Kuhlpfannen; *17* Kuhlpfannen fur Montanwachs, *18* Kuhler, *19* Transportband fur Montanwachssacke zu den Eisenbahnwagen; *20* Kuhler fur den Losungsmittel- und Wasserdampf, *21* Florentiner Flasche zum Scheiden von Benzol und Wasser, *22* Rektifizierkolonne fur den Alkohol aus dem Benzol-Alkohol-Gemisch; *23* Kuhler fur die Rektifizierkolonne, *24* Absorptionsturm fur Losungsmitteldampf

Montanwachs verwendet, etwa 35% werden ausgeführt. Da das Montanwachs chemisch viel Ähnlichkeit mit dem Carnaubawachs hat, nur, daß es dessen hellere Farbe nicht besitzt, so ist es neuerdings vielfach an Stelle dieses Wachses getreten, zumal sein Preis etwa nur $^1/_5-^1/_6$ des Carnaubawachspreises beträgt.

Analytische Methoden der Braunkohlenteerindustrie.

Da die Ausbeute des Schwelteers aus den Kohlen je nach der Zusammensetzung der Kohle verschieden ist, und da namentlich bei grubenfeuchter Kohle kein wesentliches äußeres Merkmal für die Güte einer Schwelkohle vorhanden ist, so muß die analytische Untersuchung schon bei den Schwelkohlen einsetzen. Nur durch eine ständige Kontrolle der an verschiedenen Förderstellen gewonnenen Kohlen ist es möglich, die guten Schwelkohlen auszusondern, während die ärmeren als Feuer- oder Brikettkohlen verwendet werden. Es sei hier nicht auf allgemeine Untersuchungsmethoden für Kohlen eingegangen, die unter Brennstoffe, Bd II, 643, eingehend beschrieben sind.

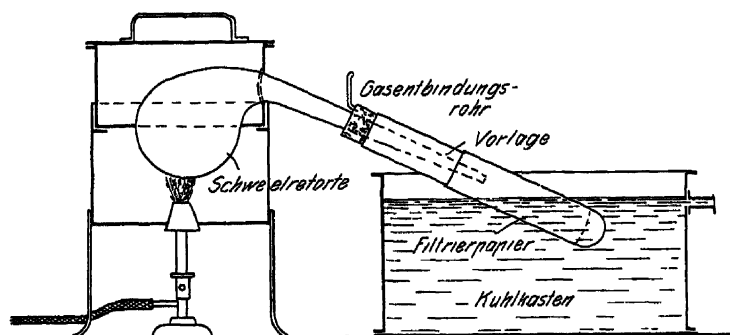



Abb 250.

Prufung auf Schwelwurdigkeit

Sie geschieht durch Schwelen im kleinen Dazu dient ein Apparat, wie er vorstehend abgebildet ist• Die aus schwer schmelzbarem Glas geblasene Retorte ruht in einem kleinen Ofen. An der Retorte ist mit einem Kork gasdicht eine Vorlage befestigt, die in einem mit Wasser gefullten Kuhlkasten ruht Durch den Kork geht ein kleines Gasentbindungsrohr, durch das die Schwelgase abziehen Man hat von der grubenfeuchten Kohle, die man prufen will, durch Zerkleinern und Mischen einen guten Durchschnitt zu nehmen und bringt von dem Material etwa 20 bis 50*g* im grubenfeuchten Zustande in die Retorte Dann heizt man mit schwach leuchtender Flamme des Bunsenbrenners an, erhitzt dann stark, verkleinert nach einigen Stunden die Flamme wieder, bis nach 4–6h die Schwelung beendet ist In der Vorlage hat sich nun ein Gemenge von Wasser und Teer angesammelt, wahrend in der Retorte der Koks bleibt. Man wiegt den Koks zuruck und dann die Vorlage mit Wasser und Teer Man füllt nun die Vorlage mit heißem Wasser an Dadurch schmilzt der Teer zusammen und schwimmt auf dem Wasser Nach dem Erkalten ist der Teer zu einer butterartigen Masse erstarrt, die man abnimmt, mit Fließpapier trocknet und wagt Man hat nun die Werte fur Koks, Teer und Schwelwasser, der Rest ist Verlust durch Schwelgas Die Teermenge ist noch nicht maßgebend fur die Ausbeute im Großbetrieb, da man erfahrungsgemaß infolge großerer Zersetzung im Schwelofen nur 60–70% der Ausbeute erhalt, die man beim Schwelen in der Glasretorte bekommt Hat man laufend oder ofter Schwelanalysen auszufuhren, so empfiehlt es sich, die Aluminiumschwelretorte (Abb 251) von FRANZ FISCHER (*Ztschr angew Chem* **1920**, S 172) zu benutzen, die den Vorteil hat, schneller zu arbeiten und nicht zerbrechlich zu sein, und in der man auch durch Wahl einer größeren Retorte wesentlich mehr Kohle schwelen kann Da infolge der gleichmaßigen Erwarmung der Aluminiumretorte die Teerdampfe nicht so uberhitzt werden wie bei der Glasretorte, so erhalt man dabei mehr Teerausbeute Die FISCHERsche Retorte gibt etwa 20–25% mehr Teerausbeute als die Glasretorte Es ist deshalb immer anzugeben, mit welchem Schwelapparat die Kohle untersucht wurde Will man großere Kohlenmengen verschwelen, so bedient man sich dabei vorteilhaft einer kleinen rotierenden Schweltrommel, wie sie auch FISCHER angegeben hat, in der man auf einmal 10 *kg* Kohle schwelen kann (vgl gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd I, S 122).

Zur Bestimmung der Zund- und Brennfahigkeit von Grudekoks hat NIEMANN einen kleinen Versuchsofen konstruiert (vgl ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle, S 61), der gestattet, den Entzundungspunkt des Koks sowohl wie auch die Brenngeschwindigkeit festzustellen

Weniger haufig als die Schwelanalyse ist die Prufung einer Kohle auf ihren Bitumengehalt auszufuhren Die Prufung auf Bitumengehalt erfolgt im gleichen Extraktionsapparat, wie er in Bd **I**, 647 wiedergegeben ist Die getrocknete und abgewogene Kohle kommt hierbei in eine Papierpatrone, die in das Drahtkorbchen gesteckt wird Der Kolben wird 1—2 *cm* hoch mit Benzol beschickt, das zum Sieden erhitzt wird Das Benzol verdampft und kondensiert sich im Kuhler, tropft in die Extraktionspatrone zuruck, durchstromt die Kohle und nimmt dabei das Bitumen mit Tropft das Losungsmittel farblos aus dem Drahtkorbchen ab, so ist die Extraktion

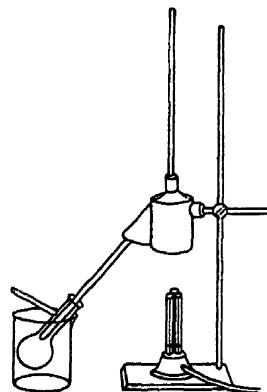



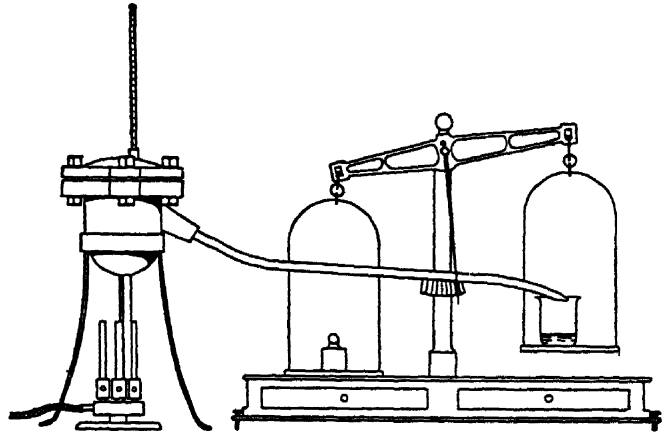
Abb 251
Aluminiumschwelretorte nach FRANZ FISCHER

beendet. Das Lösungsmittel wird nun auf dem Wasserbad eingedampft, die Eindampfschale nach der Verflüchtigung des Benzols kurz auf etwa 150° erwärmt, um Reste von Benzol und Wasser wegzutreiben, und nach dem Erkalten gewogen Die Gewichtszunahme ist die Bitumenmenge Gute Schwelkohlen enthalten 10–20% Bitumen im trockenen Zustande.

Untersuchung des Schwelteers

Die Untersuchung des Teers geschieht sowohl zur Kontrolle des Teers der verschiedenen Schwelereien als auch zur Bewertung von Teeren, die von den Fabriken gekauft werden, da manche Schwelereien ihre Teere nicht selbst aufarbeiten, sondern an Braunkohlenteerdestillationen verkaufen. Schon am Äußeren kann man einem Teer oft ansehen, ob er viel Paraffin, den wertvollsten Bestandteil, enthält oder nicht. Die paraffinreichen Teere sind bei gewöhnlicher Temperatur härter als die paraffinarmen, von denen einige sogar unter normalen Umständen flüssig bleiben, wie manche Generatorteere. Die bei Schwelteeren früher wichtige Prüfung auf das *spez. Gew.* kann heute nicht mehr zur Bewertung dienen, da die bei der niederen Temperatur hergestellten Teere in der Regel auch hohes *spez. Gew* haben Die frühere Regel, je niedriger das *spez. Gew.*, umso besser der Teer, ist deshalb heute nur noch bedingt gültig. Das *spez. Gew.* des Teers wird im flüssigen Zustande ermittelt, was mit Hilfe von Aräometern geschieht. Zu einem einwandfreien Resultat bei der Bewertung des Teers kommt man nur durch die Destillation Die Destillation wird entweder durch Glasretorten oder auch in kleinen Metallblasen von etwa $^3/_4$ *l* Inhalt vorgenommen, wie es die Abb. 252 zeigt. Man verwendet möglichst durch längeres Stehen in der Wärme entwässerten Teer, da sonst der Inhalt der Blase leicht schäumt und übergeht. Wasserkühlung wird bei der Destillation des Teers nicht verwendet, da das lange Metallrohr der Blase schon für genügende Abkühlung sorgt Als Vorlagen verwendet man tarierte Bechergläser. Man destilliert zunächst so lange, bis ein Tropfen des Destillats auf Eis erstarrt, und wechselt dann die Vorlage, um die

Abb. 252

Paraffinmasse aufzufangen Man destilliert dann bis zur Trockne. Bei Teeren, wie manchen Generatorteeren, die im großen nur auf Asphalt abgetrieben werden, wird man bei der Destillation nur so weit gehen, daß der Rückstand Asphalt ist. Zu bedenken ist stets, daß die Ergebnisse im großen nicht ohne weiteres aus der Analyse entnommen werden können, da es darauf ankommt, wie im großen destilliert wird, ob im Vakuum, mit Wasserdampf, ferner, wie groß die Destillierapparate sind, u dgl Bedingungen mehr, die sich ja in den verschiedenen Fabriken ändern können Die Analysenergebnisse dienen nur für den Vergleich unter sich und sollen einen ungefähren Anhalt geben, was man von dem Teer bei der Destillation zu erwarten hat.

Von den destillierten Rohölen und Paraffinmassen ermittelt man zunächst den Kreosotgehalt. Unter dem Sammelnamen Kreosote versteht man alle die Verbindungen, die sich durch Waschen mit *konz* Natronlauge aus den Teerdestillaten herauswaschen lassen Die Kreosote machen den Teer minderwertig, weil sie höhere Raffinationskosten erfordern, außerdem wird durch sie die Ausbeute an gut verwertbaren Produkten vermindert Zur Kreosotbestimmung bedient man sich graduierter Zylinder Man behandelt 50 *Vol-Tl.* des zu prüfenden Destillates mit 20–30 *Vol-Tl* *konz* Natronlauge von 38° *Bé* (in 1 *l* etwa 400 *g* Ätznatron enthaltend), schüttelt gut durch und stellt das Rohr in warmes Wasser zum schnelleren Absetzen Es haben sich dann nach dem Absetzen 3 Schichten gebildet (s. Abb 253), eine obere, die aus dem kreosotfreien Öl, eine mittlere, die aus Kreosotnatronlösung, und eine untere, die aus unverbrauchter Ätznatronlösung besteht Da man annimmt, daß die mittlere Schicht aus gleichen Teilen Kreosot- und Ätznatronlösung besteht, eine Annahme, die jedoch nicht ganz richtig ist (vgl *Braunkohle* **1907**, Nr 17, ferner *Chem-Ztg* **1921**, Nr 25, S 193), so gibt bei Anwendung von 50 cm^3 Öl die Anzahl Teilstriche der Kreosotnatronschicht direkt den Volumenprozentgehalt der Kreosote im Öl an Man kann ferner bei kreosotreichen Ölen den Kreosotgehalt aus der Differenz des Volumens des Öles vor und nach dem Behandeln bestimmen In der Kreosotschicht befindet sich auch eine große Menge sog. neutraler Öle, die an sich nicht löslich in Natronlauge sind, sondern sich nur in der Kreosotnatronlösung auflösen Durch Verdünnen mit Wasser kann man die neutralen Öle aus der Kreosotlösung nach Abziehen des darüber stehenden Öles abscheiden Gewöhnlich sind in den Rohölen des Braunkohlenteers 10–25% Kreosote, in der Paraffinmasse 6–10% enthalten, in den Destillaten von Generatorteeren oft wesentlich mehr, bis 70%, je nach Herkunft

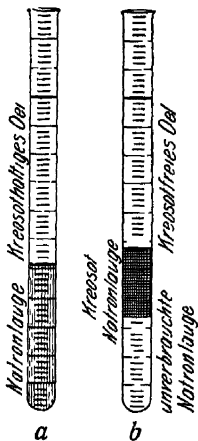



Abb 253
a vor dem Schütteln
b nach dem Schütteln

Generatorteere werden auch noch auf Asphaltgehalt untersucht Während Schwelteere davon fast frei sind, enthalten Generatorteere oft beträchtliche Mengen Asphalt Die Asphaltstoffe der Generatorteere sind in Alkohol löslich, können also nicht in der üblichen Weise mit Äther-Alkohol bestimmt werden Sie sind aber in Normalbenzin unlöslich, welches ja bei der

Untersuchung der Erdolprodukte zur Bestimmung des Hartasphaltes gebraucht wird. HELLTHALER fand auf diese Weise

	Generatorteer I	Generatorteer II
Asphalt mit Normalbenzin gefallt	15,20%	12,32%
Asphalt mit Ather-Alkohol gefallt .	0,38%	0,46%

Die bei weitem wichtigste Wertbestimmung ist die Ermittlung des Paraffingehalts Sie geschieht fast nur mit der Paraffinmasse und kann auf zwei Weisen ausgefuhrt werden, entweder indem man mit Losungsmitteln, die wohl die Ole gut, das Paraffin aber schlecht losen, das Paraffin ausfallt, oder in der Weise, daß man analog der Aufarbeitungsweise des Großbetriebs die Paraffinmasse ausfriert und abpreßt

Die Methode durch Fallung eignet sich vor allem fur kleinere Mengen, wenn nur einige Gramm der Masse verwendet werden sollen, und wird gewohnlich nach der Methode von HOLDE ausgeführt. Hierbei werden 5 *g* der Paraffinmasse mit so viel Ather-Alkohol (zu gleichen Teilen gemischt) versetzt, bis eine klare Losung entsteht Man kuhlt diese in einer Kaltemischung auf -20^0 ab und setzt so viel Ather-Alkohol zu, bis alle oligen Teile verschwunden sind Dann saugt man schnell in einem gekuhlten Trichter und Filter das Gemisch ab und wascht das auf dem Filter bleibende Paraffin mit gekuhltem Äther-Alkohol nach Zum Absaugen eignet sich gut der Apparat von FLEISCHER (Abb. 254), in welchem das Saugfilter außen von einer Kaltemischung gekuhlt wird

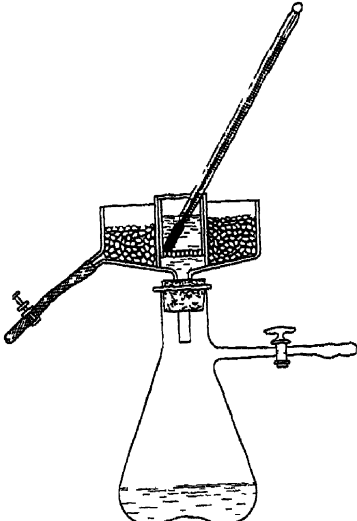



Abb 254

Nach diesem Verfahren lassen sich auch paraffinhaltige Ole prufen, wahrend man das Preßverfahren nur fur Paraffinmassen verwenden kann Zum Preßverfahren verwendet man etwa 200 *g* Paraffinmasse, die man in einem Blechgefaß etwa 4^h auf -5 bis -10^0 abkuhlt Inzwischen hat man ein mehrfach zusammengelegtes Stuck Filterpapier und ein Stuck Filtertuch gleichfalls abgekuhlt und bringt erst auf das Filterpapier den zerkleinerten Paraffinkuchen, legt das Filterpapier zusammen und umwickelt das Ganze mit dem Filtertuch. Das Paket bringt man zwischen die Backen einer Schraubenpresse (ahnlich einer Kopierpresse), die vorher durch Einklemmen eines Stuckes Eis zwischen den Backen gleichfalls abgekuhlt war. Man schraubt die Presse erst langsam, dann starker zusammen, bis kein Ol mehr ablauft. Das Paket wird dann auseinandergeschlagen und der im Filterpapier zuruckgebliebene Paraffinkuchen gewogen Er ist noch nicht reines Paraffin, sondern enthalt noch etwas Ol und entspricht etwa den Preßlingen, wie sie beim hydraulischen Pressen der Filterschuppen im Großbetrieb erhalten werden Durch Aufschmelzen mit Benzin und Abpressen, wie es im Großbetrieb geschieht, kann man die Paraffinschuppen auch im kleinen reinigen Da hier aber naturgemaß die Verluste großer sind, darf man das Resultat dieses Reinigens mehr als ein qualitatives und nicht als ein quantitatives ansehen Die Preßmethode zur Bestimmung der Rohparaffinschuppen ist dagegen ziemlich verlaßlich Die jetzt verarbeiteten Teere enthalten etwa 10–15% Paraffin Von dem so erhaltenen Rohparaffin bestimmt man noch den Schmelzpunkt nach einer der spater zu beschreibenden Methoden

Zusammensetzung von Braunkohlenteeren

	Oberroblinger Revier		Zeitz-Weissenfelser Revier		Nachterstedter Revier
	1	2	3	4	5
Schwelteer					
Wasser	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Spez Gew b 35°	0,887	0,876	0,879	0,903	0,891
Siedebeginn .	117°	126°	116°	117°	127°
Rohol	34,8 %	31,9 %	34,2 %	36,7 %	36,1 %
Paraffinmasse	60,2 %	64,1 %	61,3 %	58,3 %	59,5 %
Kreosot im Rohol	12,0 %	12,0 %	11,0 %	14,5 %	14,9 %
Kreosot in der Paraffinmasse	5,2 %	5,0 %	5,5 %	5,2 %	5,0 %
Kreosot im Gesamtdestillat	7,7 %	7,3 %	7,4 %	8,7 %	8,5 %
Koks	2,5 %	2,0 %	2,0 %	2,5 %	2,0 %
Gasverlust	2,5 %	2,0 %	2,5 %	2,5 %	2,0 %
Paraffingehalt	16,23%	18,95%	16,62%	14,86%	16,78%
Schmelzpunkt des Paraffins	46°	46°	47,5°	48,5°	47,5°
Asphaltartige Stoffe, unloslich in Normalbenzin	0,24%	0,44%	0,20%	0,18%	0,19%
Mechanische Verunreinigungen	0,06%	0,07%	0,01%	0,05%	0,04%
Naphthalin	0,02%	0,07%	0,01%	0,02%	0,01%

	Oberroblinger Revier		Zeitz-Weissenfelser Revier		Nachterstedter Revier	
	1	2	3	4	5	6
Generatorteer						
Wasser	0,5%	6,0 %	0,9 %	2,6 %	16,0 %	1,2 %
Spez. Gew. b 50°	0,936	0,947	1,040	1,038	1,070	1,200
Siedebeginn	185°	139°	210°	168°	219°	159°
Rohol	6,0 %	12,0 %	—	—	—	—
Paraffinmasse	82,0 %	75,0 %	72,0 %	70,3 %	79,0 %	38,0 %
Kreosot im Rohol	40,0 %	40,0 %	—	—	—	—
Kreosot in der Paraffinmasse	10,0 %	12,0 %	40,0 %	40,0 %	48,0 %	42,0 %
Kreosot im Gesamtdestillat	12,0 %	16,0 %	40,0 %	40,0 %	48,0 %	42,0 %
Koks	8,0 %	10,0 %	23,0 %	20,0 %	16,0 %	55,0 %
Gasverlust	4,0 %	3,0 %	5,0 %	9,7 %	5,0 %	7,0 %
Paraffingehalt	17,00%	15,30%	8,0 %	6,28%	4,42%	4,30%
Schmelzpunkt des Paraffins	50°	50°	52°	54°	53,5°	53,5°
Asphaltartige Stoffe, unloslich in Normalbenzin	4,8 %	7,4 %	23,0 %	23,8 %	15,0 %	54,8 %
Mechanische Verunreinigungen	1,40%	0,14%	2,00%	1,20%	3,90%	24,80%
Naphthalin	0,002%	Spuren	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt

(Vgl. ERDMANN-DOLCH, Chemie der Braunkohle, S 98)

Untersuchung der Ole

Die Endprodukte der Braunkohlenteerindustrie, Ole und Paraffine, unterliegen gleichfalls einer standigen Untersuchung Die Ole werden auf das *spez. Gew* gepruft, was fast ausschließlich mit Hilfe von Araometern geschieht Als Grundtemperatur nimmt man 15°; jeder Grad mehr erfordert infolge der Ausdehnung des Oles die Zuzahlung von 8 in der 4 Dezimale, jeder Grad weniger das Abziehen.

Die Siedeanalyse der Ole wird mit dem in der Petroleumindustrie ublichen Apparat von ENGLER ausgefuhrt (s Brennstoffe). Zur Bestimmung werden 100 cm^3 Ol genommen und so destilliert, daß in der Sekunde 1–2 Tropfen vom Kuhler abfallen Eine Unterbrechung der Destillation findet nicht statt Man nimmt als Beginn des Siedens den Zeitpunkt, wenn der erste Tropfen vom Kuhler abfallt, und liest dann von 50 zu 50° ab Angenommen, ein Ol fangt bei 136° an zu sieden, so wird bei 150°, 200° u. s w abgelesen Man geht mit der Temperaturbestimmung nicht uber 300° Sollte das Ol uber 300° sieden, so entfernt man das Thermometer, verschließt den Kolben mit einem Kork und destilliert nun so lange, bis ein Tropfen des Destillats auf Eis erstarrt, was bei Braunkohlenteerolen in der Nahe von 300° der Fall zu sein pflegt Dann hort man auf zu destillieren.

Der Flammpunkt wird mit Hilfe von ABEL- und PENSKY-Apparaten bestimmt, wie sie auch bei der Untersuchung von Petroleumprodukten ublich sind (s daruber Erdol).

Bei schweren Olen ermittelt man auch den Erstarrungspunkt Das geschieht, um zu erfahren, ob ein Ol im Winter erstarren wird, was namentlich beim Entleeren von Kesselwagen, Transport durch Rohrleitung u dgl unbequem werden kann. Die Erstarrungsprobe wird in der Weise ausgefuhrt, daß man in einem Reagensglas das Ol mit eingestecktem Thermometer in einer Kaltemischung abkühlt, es von Zeit zu Zeit herausnimmt und feststellt, bei welcher Temperatur das Ol nicht mehr fließt

Weitere wichtige Untersuchungsdaten sind ferner der Schwefelgehalt, der durch Verbrennen des Oles in Sauerstoff und Absorption der Verbrennungsprodukte in Natriumsuperoxydlosung bestimmt wird Die Losung wird dann mit Salzsaure angesauert und die Schwefelsaure mit Chlorbarium ausgefallt (s *Ztschr. angew Chem* **1904**, 610) Braunkohlenteerole enthalten etwa 0,5–1,5% Schwefel in organisch gebundener Form

Wichtig ist die Ermittlung des Heizwertes Der Heizwert kommt in Frage bei der Verwertung der Ole im Dieselmotor oder als Heizole Der Heizwert wird durch Verbrennen in der calorimetrischen Bombe ermittelt, der obere und untere Heizwert des Oles liegen etwa um 7% auseinander Bezuglich der Technik der Heizwertuntersuchung sei auf Brennstoffe, Bd **II**, 647 verwiesen Der obere Heizwert oder Verbrennungswert der Braunkohlenteerole betragt etwa 10400 bis 10600 *Cal*, der untere etwa 9700–9900 Sauerstoffreiche Ole, wie Kreosotole, erreichen diesen Heizwert nicht, da der Sauerstoffgehalt den Heizwert verringert Sie haben etwa 9000 *Cal* Verbrennungswert

Untersuchung des Paraffins

Die Paraffinmassen werden auf ihren Paraffingehalt genau so gepruft, wie es oben bei der Untersuchung des Braunkohlenteers beschrieben ist, namlich entweder durch Fallung oder durch direktes Pressen Das fertige Paraffin unterliegt einer Prufung auf Geruch, Farb- und Lichtbestandigkeit Die dabei angewendeten Untersuchungsmethoden werden anlaßlich der Beschreibung der Kerzenfabrikation erwahnt werden Vor allem aber wird das Paraffin auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Dazu dienen verschiedene Methoden Die allgemein ubliche ist die nach SHUKOFF Sie beruht darauf, daß man den Haltepunkt des beim Sinken der Temperatur erstarrenden Paraffins ermittelt, der durch Abgeben der latenten Schmelzwarme verursacht wird Zu seiner Ermittlung dient der Apparat der Abb 255

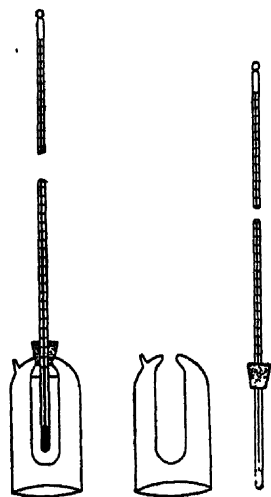
Er besteht aus einem doppelwandigen Glasgefaß von etwa 30 cm^3 Inhalt Der Raum zwischen den Wanden ist luftleer gemacht Man fullt das innere Gefaß mit etwa 20–25 g geschmolzenen Paraffins und senkt nun ein in Funftelgrade geteiltes Thermometer hinein Es uberzieht sich sofort mit festem Paraffin, das aber bald wieder auftaut Man merkt sich die Temperatur des Thermometers, bei der die Quecksilberkugel wieder blank erscheint, als ungefahren Schmelzpunkt, wartet dann, bis

das Thermometer wieder fallt, und beginnt 3 – 5⁰ uber diesem ungefahren Schmelzpunkt das Gefäß zu schütteln, bis sich sein Inhalt trubt. Man stellt es dann hin und ermittelt den Punkt, bei dem die Temperatur konstant bleibt Dies ist der Erstarrungs- oder Schmelzpunkt. Fur kleine Mengen Paraffin oder fur schnell auszuführende Bestimmungen ist das Verfahren nicht geeignet Man arbeitet dann so (Abb 256), daß man an einem Thermometer mit runder Kugel einen Tropfen geschmolzenen Paraffins anhaften laßt, das Thermometer schnell in eine Glasflasche bringt und es nun um seine Langsachse dreht. Der Tropfen wird vermoge seines Gewichts dann am tiefsten Punkte an der Thermometerkugel sitzen bleiben, bis er anfangt zu erstarren. Dann wird er von der rotierenden Kugel mitgenommen Diesen Punkt merkt man sich als den Erstarrungspunkt Schließlich kann man den Erstarrungspunkt noch nach der in der Praxis der organischen

Abb 255.

Abb. 256.

Chemie ublichen Methode der Erstarrung in der Capillare ermitteln. Alle diese Methoden sind aber nicht so genau wie die SHUKOFFsche und haben noch den Nachteil, daß sie zu hohe Werte angeben können, wenn durch hochschmelzende Zusatzstoffe (wie Carnaubawachs, Stearinsaureanilid u. a.) das Paraffin kunstlich gehartet war. Die Zusatzmittel krystallisieren dann namlich eher aus, als das Paraffin erstarrt, und tauschen so einen viel höheren Erstarrungspunkt vor. Auch in solchen Fallen gibt die SHUKOFFsche Methode den wahren Schmelzpunkt an

Prufung der Chemikalien und Nebenprodukte.

Es versteht sich von selbst, daß im Betrieb die zur Reinigung der Zwischenprodukte verwendeten Chemikalien, wie Schwefelsaure und Natronlauge, dauernd gepruft werden, doch finden sich die dabei angewendeten Methoden an anderer Stelle anlaßlich der Darstellung dieser Stoffe beschrieben.

Das Entfarbungspulver, das zum „Schonen" des fertigen Paraffins dient, wird in einer der Praxis ahnlichen Weise gepruft, indem man gereinigtes Rohparaffin, das noch nicht entfarbt ist, mit dem Pulver behandelt und die so gewonnenen Paraffintafeln mit solchen vergleicht, die durch einen bekannten Typ des Entfarbungspulvers gereinigt waren, wozu aber einige Ubung gehort. Dabei ist auch darauf Rucksicht zu nehmen, ob das mit Pulver behandelte Paraffin auch wirklich lichtbestandig ist und sich beim Lagern nicht gelb färbt, da oft ganz gut wirkende Entfarber die Eigenschaft haben, das Paraffin, das anscheinend gut gereinigt war, nach einiger Zeit vergilben zu lassen.

Von den Nebenprodukten pruft man das Kreosotol anf seinen Gehalt an Kreosoten, da *konz.* Natronlauge bei seinem hohen Kreosotgehalt hier zu hohe Werte gibt, weil sich zu viel neutrale Ole mit in der Kreosotnatronlosung losen, verwendet man hier Lauge von 10 – 12⁰ *Bé*, die man so oft beim Ausschutteln erneuert, bis keine Volumenabnahme des Oles mehr stattfindet Die Volumenabnahme entspricht dem Gehalt an Kreosoten.

Die Peche, Weichpech, wie Goudron, und Hartpech werden auf ihre Loslichkeit durch Extrahieren mit Benzol gepruft. Sie sollen moglichst ganz darin loslich sein Man bestimmt ferner den Erweichungspunkt der Peche, denn einen eigentlichen Schmelzpunkt, wie die Paraffine, haben diese Produkte nicht. Die Ermittlung des Erweichungspunktes geschieht am besten durch die Methode von KRAEMER und SARNOW, die unter Asphalt, Bd **I**, 632, Abb 206, ausfuhrlich beschrieben ist

Das Montanwachs wird gleichfalls nach der Methode von KRAEMER und SARNOW auf seinen Schmelzpunkt gepruft Ferner untersucht man es durch Extraktion mit Benzol auf seine Loslichkeit Das Montanwachs soll sich darin moglichst vollkommen losen Man ermittelt den Harzgehalt, indem man 1 *g* sehr fein gepulvertes Montanwachs 2mal mit je 5 *cm*³ Ather ausschuttelt, filtriert und das Extrakt eindampft Je geringer der Harzgehalt ist, umso besser ist im allgemeinen das Wachs Das mit Ather aus dem Montanwachs Extrahierbare, gewohnlich als Montanharz bezeichnet, besteht nach MARCUSSON (*Braunkohle* 17, 245) nur zu etwa ¹/₃ aus wirklichem Harz, zu ²/₃ aus Wachs Der Aschengehalt soll moglichst gering sein, doch ist zu bemerken, daß gerade die reichsten Kohlen, die das beste Montanwachs geben, ein verhaltnismaßig aschereiches Extrakt liefern (bis zu 5% Asche), das aber hier nicht von Zusatzen herruhrt, sondern von Seifen, die im Montanwachs enthalten waren. Man wird also den Verdacht auf mineralischen Zusatz nur aufrechterhalten konnen, wenn ein aschereiches Montanwachs zugleich bei Extraktion mit Benzol einen wesentlichen Ruckstand gibt Zur Identifizierung ermittelt man auch wohl die Ester- und Saurezahl durch Titration des Montanwachses mit alkoholischer Lauge Doch sei bezuglich dieser Verfahren auf die Spezialliteratur verwiesen (vgl GRAEFE, Laboratoriumsbuch der Braunkohlenteerindustrie, II Aufl, S 137) Nachstehend sei eine Analyse eines guten Montanwachses gegeben.

Analyse eines Montanwachses

Schmelzp.	86⁰	Verseifungszahl	85,8
Saurezahl . . .	29,8	Asche .	0,6
Esterzahl	56,0	Unlosliches in Benzol	0,9
Harz . . .	16,1%		

Statistisches. Nachstehende statistische Angaben zeigen den derzeitigen Stand der Schwelindustrie sowie Produktionsziffern der Schwelteerindustrie in Deutschland

Braunkohlen-, Schiefer- und Torfschwelereien Deutschlands

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter 1000 M bzw RM	Braunkohlen, bituminöser Schiefer und Torf wurden verschwelt		Erzeugung von				
						Teer		Koks		Nebenprodukten
				Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw. RM.	Wert 1000 M bzw RM
1913	31	1022	1367	1446,2	3724	78,7	3986	435,4	4845	469
1917	28	1043	2083	1400,3	6159	74,4	7823	425,4	6655	461
1923	28	1748	–	1405,6	–	77,6	–	413,5	–	–
1924	27	1283	2008	1307,1	4298	74,7	4073	396,7	4730	409
1925	22	1209	2202	1313,2	4352	74,3	4312	404,7	5163	540

Braunkohlenteer-, Schieferteer- und Torfteerdestillationen Deutschlands.

Jahr[1]	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter 1000 M bzw RM	Verbrauch an Braunkohlen-, Schiefer- und Torfteer sowie an anderwärts bezogenen Halbfabrikaten		Gas-, Heiz-, Treib- und Solaröle sowie sog Paraffinöle		Erzeugung von							
								Schmierölen		Benzinen		Paraffinen[2]		sonstigen Produkten	
				Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M. bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM	Menge 1000 t	Wert 1000 M bzw RM
1908	14	996	1116	72,6	3 711	45,0	4 504	–	–	–	–	7,6	4360	8,0	256
1909	15	952	1073	75,8	3 849	44,6	3 989	–	–	–	–	7,6	4000	8,4	261
1910	15	888	1011	80,1	3 914	45,5	3 928	–	–	–	–	7,8	3912	8,8	285
1911	14	835	962	74,4	3 590	43,8	3 938	–	–	–	–	7,0	3487	8,6	271
1912	13	751	844	80,1	4 145	47,2	4 897	–	–	–	–	7,2	3508	9,0	293
1913	11	683	809	78,6	4 322	48,5	5 609	–	–	–	–	6,8	3118	9,3	245
1925	11	1950	3080	128,9	9 224	68,1	8 213	3,9	731	3,4	935	12,2	7629	22,5	1971
1926	16	1694	3510	181,5	15 187	114,7	14 957	1,1	237	4,8	1307	16,7	9791	24,6	1547

[1] In den Jahren 1908–1913 beziehen sich die Angaben auf das alte Reichsgebiet – [2] In den Jahren 1908–1913 nur „gereinigtes Paraffin".

Literatur: STRACHE-LANT, Kohlenchemie. Akademische Verlagsgesellschaft — FURTH, Braunkohle und ihre chemische Verwendung Verlag Steinkopff, Dresden 1926 — SCHEITHAUER und GRAEFE, Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung Verlag O Spamer, Leipzig 1922 — RICHTER, Die mechanische Aufbereitung der Braunkohle Verlag W Knapp, Halle 1926 — MARCOTTE, Les Lignites Verlag Gauthier-Villars, Paris — WINTER, Taschenbuch fur Gasanstalten, Kokereien, Schwelereien und Teerdestillationen Verlag W Knapp, Halle 1927 — Jahresbericht des deutschen Braunkohlenindustrievereins — NOTHING, Der deutsche Braunkohlenbergbau Verlag W Knapp, Halle 1923. — BORNSTEIN, Einfuhrung in die chemische Technologie der Brennstoffe. Verlag W Knapp, Halle 1926 — TRUTNOVSKY, Schwelgas Verlag W Knapp, Halle 1927. — THAU, Die Schwelung von Braun- und Steinkohle Verlag W Knapp, Halle 1927 — HELBIG, Brennstaub, Aufbereitung, Verfeuerung Verlag W. Knapp, Halle 1924 — DOLCH, Halbkoks, seine Gewinnungs- und Verwertungsmoglichkeiten Verlag W. Knapp, Halle 1924. — THAU, Braunkohlenschwelofen. Verlag W Knapp, Halle 1924 — LIMBERG, Die Praxis des wirtschaftlichen Verschwelens und Vergasens Verlag W Knapp, Halle 1925 — DOLCH, Drehrohrofen Verlag W Knapp, Halle 1926 — ERDMANN-DOLCH, Die Chemie der Braunkohle Verlag W Knapp, Halle 1927. — GOTHAN, Studien uber die Bildung der Schwelkohlen und des Pyropissits Verlag W Knapp, Halle 1925. — GRAEFE, Die Braunkohlenteerindustrie Verlag W Knapp, Halle 1922. — GRAEFE, Laboratoriumsbuch fur die Braunkohlenteerindustrie Verlag W Knapp, Halle 1923 — SCHNEIDER, Uber Extraktion und Destillation der Braunkohle. Verlag W Knapp, Halle 1922. — GROSSE, Die volkswirtschaftliche Bedeutung der sachsisch-thuringischen Braunkohlenteer- und Montanwachsindustrie. Verlag W. Knapp, Halle 1923 — v WALTHER, KEGEL, SEIDENSCHNUR, Das Braunkohlenarchiv Mitteilungen aus dem Braunkohlenforschungsinstitut, Freiberg i Sa Verlag W Knapp, Halle. — Jahrbuch der deutschen Braunkohlen-, Steinkohlen-, Kali- und Erzindustrie. Verlag W. Knapp, Halle. — Braunkohle Zeitschrift fur Gewinnung und Verwertung der Braunkohle. Verlag W Knapp, Halle — GRAEFE, Die Einfuhrung in die chemische Technologie der Brennstoffe Verlag Steinkopff, Dresden 1927. *E Graefe.*

Braunstein s. Manganverbindungen

Brauselimonade s. Bd **I**, 232.

Brausesalze s. Galenische Präparate.

Brecher s. Zerkleinerungsapparate.

Brechungsvermögen. Tritt ein Lichtstrahl aus einem Medium in ein anderes Medium über, z B aus Luft in Glas, so ändert er seine Richtung, u. zw ist nach dem Brechungsgesetze, unter welchem Winkel der Strahl auch einfallen moge, stets das Verhältnis der Sinus der Winkel konstant, welche der einfallende und der gebrochene Strahl mit der im Einfallspunkt auf der Grenzfläche errichteten Senkrechten, dem „Einfallslot", bilden Man bezeichnet dieses Verhältnis mit dem Buchstaben n und nennt es das Brechungsverhältnis oder den Brechungsindex. Man mißt den Brechungsindex einer Substanz, z B von Benzol gegen Luft, entweder mit dem Spektrometer oder mit dem Totalreflektometer. Das Spektrometer ist ahnlich wie ein gewöhnlicher Spektralapparat gebaut, das Prisma ist hohl und wird mit der zu untersuchenden Flussigkeit gefullt; es steht auf einem drehbaren Tischchen. Man dreht das Prisma und das Beobachtungsfernrohr so lange, bis der durch das Spaltrohr einfallende Lichtstrahl die kleinste Ablenkung erleidet, und liest dann den Winkel, um welchen bei dieser Stellung der Strahl vom geraden Wege abgelenkt wird, an einer Kreisteilung ab. Sei φ dieser Winkel und α der brechende Winkel des Flussigkeitsprismas (welcher durch eine vorhergehende einfache Messung ermittelt wurde), so gilt fur das Brechungsverhaltnis

$$n = \frac{\sin\frac{\varphi+\alpha}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

Bei dem Totalreflektometer benutzt man die Erscheinung, daß ein Lichtstrahl, der aus einem stärker brechenden Medium in ein solches von schwacherem Brechungsvermogen ubertritt, z B. in Benzol aus einer sehr stark lichtbrechenden Glassorte, nicht mehr hindurchgelassen, sondern zurückgeworfen wird, sobald der Einfallswinkel einen bestimmten Grenzwert uberschreitet. Wenn man diesen Grenzwinkel bestimmt, so kann man aus dem bekannten Brechungsindex des verwendeten Glases den unbekannten Brechungsindex der betreffenden Flüssigkeit leicht berechnen Besonders bequem in der Handhabung ist das auf etwa dem gleichen Prinzip beruhende Refraktometer von PULFRICH. Dieses zweite Verfahren bedarf viel kleinerer Substanzmengen als das erste Verfahren; es eignet sich aber nur fur Substanzen, deren Brechungsindex nicht gar zu groß ist.

Weil das Brechungsvermögen einer Substanz je nach der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und nach der Temperatur verschieden ist, so muß man stets angeben, auf welche Wellenlänge und welche Temperatur sich der betreffende Brechungsindex bezieht. Die meisten in der Literatur vorhandenen Daten beziehen sich auf die Temperatur 20⁰ und die Spektrallinien H_α, H_β, H_γ und D Aus dem Brechungsindex n wird die Molekularrefraktion M hergeleitet, indem man setzt Molekularrefraktion $= \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{d}$, worin M das Molekulargewicht und d die Dichte der Flussigkeit bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Dieser eigenartige Ausdruck, welcher den Vorzug hat, einen von der Temperatur ziemlich unabhängigen Wert zu besitzen, ist auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie hergeleitet worden. Z. B. besitzt Benzol den Brechungsexponenten 1,50144 bei 20,0⁰ und die Molekularrefraktion 26,18, bezogen auf die Wellenlänge der Natriumlinie D.

Die Molekularrefraktion einer Verbindung laßt sich ungefähr als Summe von Werten, welche den das Molekül bildenden Atomen eigentümlich sind, aus den „Atomrefraktionen“ darstellen. Um die Bestimmung der Atomrefraktionen haben sich besonders LANDOLT und BRUHL große Verdienste erworben Z. B. kommt dem Wasserstoffatom die Atomrefraktion (bezogen auf D) 1,10 zu, dem Sauerstoffatom, je nachdem es als Carbonylsauerstoff oder Äthersauerstoff oder Hydroxylsauerstoff in einer Verbindung vorhanden ist, die Atomrefraktion 2,21 oder 1,64 oder 1,52 (bezogen auf D). Wegen dieser Verschiedenheit der Atomrefraktion, welche auch andere wichtige Elemente, je nach ihrer Bindung im Molekül, zeigen, ist die Molekularrefraktion zur Bestimmung der Konstitution mit Vorsicht zu benutzen.

Literatur: F EISENLOHR, Spektrochemie organischer Verbindungen; Molekularrefraktion und Dispersion Stuttgart 1912 – ROTH und EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch Leipzig 1911 *K Arndt.*

Brechweinstein s Weinsäure.

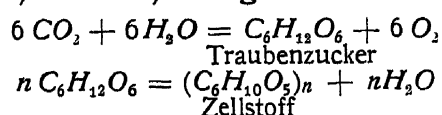
Brennerei s Athylalkohol, Bd. I, 651.

Brennstoffe ist die Bezeichnung für eine Reihe von Stoffen, welche beim Verbrennen an der Luft auf die Gewichtseinheit eine möglichst große Menge Warme entwickeln, und welche sich entweder in der Natur in so reichlichen Mengen finden oder in ihrer Industrie zu so niedrigem Preise gewonnen werden können, daß die bei ihrer Verbrennung entwickelte Wärme im Haushalt oder in der Industrie als Wärme- bzw. Kraftquelle nutzbar gemacht werden kann Fast ausschließlich kommen fur diese Zwecke kohlenstoffhaltige Stoffe in Frage Eine Klassifikation der Brennstoffe laßt sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus vornehmen Einmal werden Stoffe, so wie sie die Natur bietet, ohne weitere Verarbeitung verwendet, derartige Stoffe sind als naturliche Brennstoffe zu bezeichnen Ihnen gegenuber stehen die künstlichen Brennstoffe, meist Veredlungsprodukte aus naturlichen Brennstoffen Diese Veredlung kann entweder auf mechanischem Wege erfolgen, z B. Bereitung von Briketts oder Brennstaub, oder auf chemischem Wege Für den letzteren Zweck kommt in erster Linie die trockene Destillation oder Entgasung in Frage, die als Ruckstand der Kohle den Koks oder aus Holz die Holzkohle liefert, wahrend sich in den fluchtigen Anteilen eine ungemein große Zahl fester, flussiger und gasformiger Verbindungen findet, die entweder als Mischungen – Teer, Teerol, Leuchtgas, Kokereigas u s w – oder als chemische Individuen von größerem oder geringerem Reinheitsgrad – Benzol, Toluol, Naphthalin – eine Rolle als Brennstoffe spielen Neben der Entgasung ist technisch von Bedeutung die sog Vergasung, durch welche feste Brennstoffe restlos in brennbare Gase, wie Generatorgas, Wassergas, Mischgas, umgewandelt werden Ein anderer Gesichtspunkt, nach dem die Einordnung der Brennstoffe in Gruppen erfolgen kann, ist der Aggregatzustand, eine solche Klassifikation unterscheidet feste, flussige und gasformige Brennstoffe. Eine Ubersicht der wichtigsten Brennstoffe, geordnet nach beiden Gesichtspunkten, gibt die umstehende Tafel

	Natürliche Brennstoffe	Künstliche Brennstoffe
Feste Brennstoffe	Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz	Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks (Grude, Kaumazit), Holzkohle, Steinkohlenbriketts, Braunkohlenbriketts, Holzkohlenbriketts, Brennstaub
Flüssige Brennstoffe	Erdöl, Benzin aus Erdgas	Erdöldestillate. Benzin, Petroleum, Heizöl (Masut). Teer und Teerdestillate Steinkohlenteeröle, Braunkohlenteeröle, Benzol. Spiritus
Gasförmige Brennstoffe	Erdgas	Leuchtgas, Kokereigas, Generatorgas, Wassergas, Mischgas, Hochofengas, Acetylen, Wasserstoff

Ursprung der Brennstoffe und ihres Energieinhaltes. Alle natürlichen Brennstoffe und somit indirekt auch alle künstlichen Brennstoffe, die aus natürlichen Brennstoffen erzeugt werden, verdanken ihre Entstehung organischem Leben, in letzter Linie dem Assimilationsvorgang, der darin besteht, daß Kohlendioxyd unter Sauerstoffabspaltung und Aufnahme der Elemente des Wassers in Kohlehydrate, z. B. Traubenzucker, Stärke, Zellstoff, übergeführt wird:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + 6\,O_2$$

$$n\,C_6H_{12}O_6 = \underset{\text{Zellstoff}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O$$

Auch die Eiweißstoffe, die Gerbstoffe, Fette, Riechstoffe, kurz alle Pflanzenstoffe können als Produkte des Assimilationsvorganges aufgefaßt werden. Der Energieinhalt, den die Kohlehydrate ebenso wie Fette, Eiweißstoffe besitzen, entstammt dem Sonnenlicht, denn der Assimilationsvorgang ist ein photochemischer Prozeß, bei dem die durch den Chlorophyllapparat der grünen Pflanzenteile absorbierte Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird, die ihrerseits beim Verbrennen der Pflanzenteile als Wärme, als Verbrennungswärme, in Erscheinung tritt.

Dem Tier fehlen die synthetischen Fähigkeiten der Pflanze, der Energieinhalt der Tierstoffe entstammt daher demjenigen von als Nahrung aufgenommenen Pflanzenstoffen und ist somit ebenfalls aufgespeicherte Sonnenenergie

Die in den Pflanzen- bzw Tierstoffen aufgespeicherte Sonnenenergie findet ihren zahlenmäßigen Ausdruck in der Verbrennungswärme dieser Stoffe, d. h in der Anzahl Wärmeeinheiten, die 1 *kg* dieser Stoffe bei der vollständigen Verbrennung entwickelt, wenn das Kohlendioxyd als Verbrennungsprodukt gasförmig entweicht und das bei der Verbrennung entstehende Wasser in flüssigem Zustand erhalten wird. Wie weiter unten zu zeigen sein wird, wird in der Praxis der Energieinhalt der Brennstoffe meist durch den Heizwert ausgedrückt, d h die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche 1 *kg* des Brennstoffs bei der Verbrennung entwickelt unter der Voraussetzung, daß das Verbrennungswasser in Dampfform erhalten wird Der Heizwert ist demnach gleich der Verbrennungswärme, vermindert um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers. Nachstehende Zahlen mögen die Verbrennungswärme für einige wichtigste Pflanzen- bzw Tierstoffe angeben

Traubenzucker	3743 *W E*
Rohrzucker	3955 „ „
Stärke bzw Zellstoff	4200 „ „
Eiweißstoffe (Mittelwert)	5600 „ „
Pflanzliche und tierische Fette	9000–9600 „ „

I. Feste Brennstoffe.

a) Natürliche Brennstoffe.

Frische Pflanzen- oder Tierstoffe spielen als Brennstoffe nur eine untergeordnete Rolle, nur das Holz wird in etwas größerem Umfang als Brennstoff benutzt Einer umfangreicheren Verwendung dieses Stoffes steht der hohe Preis entgegen

nur in waldreichen Ländern, besonders solchen mit wenig entwickelten Verkehrsverhältnissen, ist der Verbrauch an diesem Brennstoff großer. Lokal finden Holzabfälle Verwendung als Brennstoff, z. B. in Form von Sägespanen, von ausgelaugter Gerberlohe, von Reisig u. s. w.

Außerordentlich viel großer als die Bedeutung der rezenten Brennstoffe ist diejenige der fossilen, d. h. der Brennstoffe, die sich in geologischen Zeitraumen aus abgestorbenen organischen Lebewesen gebildet haben. Das Schicksal abgestorbener Organismen kann verschiedenartig sein, u zw. richtet sich die Art der Umwandlung, die der abgestorbene Organismus erfährt, einmal nach den äußeren Bedingungen, unter denen sich das tote Lebewesen befindet, andererseits nach der Art des Lebewesens oder richtiger nach den Hauptstoffen, aus denen sich sein Korper zusammensetzt. Ein tierischer Organismus, bei dem die Eiweißstoffe den wesentlichsten Anteil ausmachen, erfährt andere Zersetzungen als eine abgestorbene Pflanze, die zum großten Teil aus Kohlehydraten besteht. Die Urstoffe der fossilen Kohlen sind vor allem die Bestandteile der Pflanzen, Cellulose und Lignin, zu denen in wesentlich geringerem Ausmaße Fette, Wachse, Harze und Eiweiß treten. Nach der neuen Theorie, die von FISCHER und SCHRADER aufgestellt und sowohl von ihnen wie auch von vielen anderen Forschern experimentell bestätigt worden ist, wird die als Verwesung und Vertorfung bezeichnete, langsam verlaufende Umwandlung der Urstoffe dadurch herbeigeführt, daß die Cellulose auf irgend eine Weise z. B. durch die Tätigkeit von Kleinlebewesen abgebaut wird, während das Lignin zwar auch chemisch verändert, aber nicht zum Verschwinden gebracht wird. Das in den Rückständen angereicherte Lignin geht unter Verlust von Acetyl- und Methoxylgruppen in alkalilösliche Huminsäuren über. Aus diesen entsteht unter Vergrößerung des Moleküls die alkaliunlösliche Humussubstanz, das sog. Humin. Dieses geht unter weiterer Abspaltung von Wasser und Kohlensäure sowie von Methan in die Braunkohle bzw. Steinkohle über. Diesen letzten Vorgang bezeichnet man auch als Inkohlung. Da das Lignin, wie aus vielen voneinander unabhängigen Untersuchungen zweifellos hervorgeht, aromatische Struktur besitzt, so ist daraus mit Gewißheit zu schließen, daß auch die Kohlensubstanz aus aromatischen Körpern besteht. Es ist, da die durchlaufenen Zwischenstadien nicht aus einem einheitlichen Körper, sondern aus einem Körpergemisch bestehen, auch in der Kohle ein solches Gemisch verschiedener Körper anzunehmen Die Lignine der einzelnen Pflanzen sind untereinander verschieden. Die in der Kohle vorhandenen wachs- und harzartigen Korper entstammen ohne Zweifel den Wachsen der Ausgangsmaterialien, sofern sie nicht von tierischen Überresten herrühren. Die stickstoffhaltigen Substanzen scheinen, wie auf synthetischem Wege gezeigt worden ist, aus eiweißartigen Ausgangsmaterialien entstanden zu sein

Tierische Lebewesen, bei denen der Körper sich ja in der Hauptsache aus Eiweißstoffen und fettartigen Stoffen aufbaut, unterliegen besonders leicht jenem Vorgang, den man als Fäulnis bezeichnet, einem Prozeß, der, meist durch Bakterien eingeleitet, im Grunde in einer Zerlegung der ungemein kompliziert zusammengesetzten Eiweißstoffe u. s. w. in einfachere Stoffe besteht Charakteristisch fur die Fäulnis ist, daß dabei meist sehr unangenehm riechende gasformige Verbindungen entwickelt werden. Sauerstoffgegenwart ist bei der Fäulnis nicht unbedingt erforderlich. Die tierischen Organismen, um die es sich für die Bildung fossiler Brennstoffe handelt, sind hauptsachlich kleinere, das Wasser bevolkernde Lebewesen Ihnen reihen sich aber auch gewisse echte Wasserpflanzen, Algen u. dgl an, die infolge der Umgebung, in der sie leben, sich in der Zusammensetzung ihrer Leibessubstanz wesentlich von den Landpflanzen unterscheiden und mehr den Tieren nähern Die abgestorbenen Organismen sinken im Wasser zu Boden und bilden dort im Laufe der Jahre oft dicke Lagen faulenden Schlammes, den man direkt als Faulschlamm oder Sapropel bezeichnet. Dieser Schlamm verwandelt sich

ebenfalls im Laufe geologischer Zeiträume in Kohlengesteine, die man zum Unterschiede von den Humuskohlen als Sapropelite oder Sapropelkohlen bezeichnet. Unter geeigneten Umständen kann aber Faulschlamm auch anderweitige Umformung als in Kohle erfahren, nämlich wenn die Faulschlammassen durch Überlagerung größerer, später abgeschiedener Gesteinsschichten, durch starke Erwärmung infolge vulkanischer Tätigkeit in der Nähe der Lager einer Druckdestillation ausgesetzt werden. Unter diesen Umständen werden aus den ursprünglichen Faulschlammmassen flüssige Destillationsprodukte ausgeschieden, die sich dann in großen Lagern als Erdöl ansammeln können, so daß also Kohlen wie Petroleum auf dieselben Ursubstanzen zurückgeführt werden können.

Der Inkohlungsvorgang, der also bei den Landpflanzen die Fortsetzung und die Vervollständigung des anfänglichen Vertorfungsvorganges ist, und der bei den tierischen Organismen bzw. Wasserpflanzen den ursprünglichen Fäulnisprozeß ablöst, bedarf, wie schon erwähnt, zu seiner Vollendung geologischer Zeiträume. Und je nachdem die ursprünglichen Organismen einer jüngeren oder weiter zurückliegenden Epoche der Erdgeschichte angehören, sind sie durch diese Vorgänge in verschiedenartige Brennstoffe verwandelt worden, die sich durch äußeren Habitus, durch Elementarzusammensetzung, durch verschiedenes Verhalten in den Feuerungen sehr wesentlich voneinander unterscheiden.

In welcher Weise das Vorschreiten des Inkohlungsvorganges die Elementarzusammensetzung der Reinkohlensubstanz (d. h. der wasser- und aschefrei gedachten organischen Substanz), namentlich hinsichtlich des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff, ändert, geht anschaulich aus einer Tafel hervor, die dem Werk: POTONIÉ, Entstehung der Steinkohle, entnommen ist.

Geologisches Zeitalter, dem der Brennstoff entstammt	Sapropelkohlen			Humuskohlen			Liptobiolithe		
	C %	H %	H auf C = 100	C %	H %	H auf C = 100	C %	H %	H auf C = 100
Quartär	50–57	6–7	12	50–60	5–6	10	72–82	7–11	12
Tertiär	65	8,5–9	13	60–75	4–6	7,5	64–86	5,5–11,5	12,5
Mesozoicum	69,5–76	8,5–12	14	75–87	4–5	5,5	–	–	–
Palaeozoicum	75–83	7,5–10	11	80–95	1,5–6	4	–	–	–

Aus diesen Werten ergibt sich als wesentlicher Unterschied zwischen Sapropelkohlen und Humuskohlen bei ersteren ein wesentlich höherer Gehalt an Wasserstoff, besonders im Verhältnis zum Gehalt an Kohlenstoff. Die Liptobiolithe, auch jüngster Herkunft, sind durch ungewöhnlich hohen Gehalt an Kohlenstoff ausgezeichnet, der Wasserstoff ist ebenfalls in erheblicher Menge vorhanden, das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ist annähernd das gleiche wie bei den Sapropelkohlen.

Zusammensetzung und Klassifikation der fossilen Brennstoffe

Für die Verwendung der Kohlen ist die Einteilung in Torf, Braunkohlen, Steinkohlen und Anthrazit die geeignetste, wobei chemische Zusammensetzung – in erster Linie das Verhältnis zwischen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff – und äußerer Habitus der Kohlen die Grundlage der Einteilung sind. Im großen und ganzen erhält man die gleiche Einteilung, wenn man das Alter der Kohlen als Klassifikationsmerkmal benutzt. Im Torf haben wir die jüngsten Umwandlungsprodukte zu erblicken, deren Bildung aus lebendem Material sich noch dauernd abspielt. Die Hauptbildung der Braunkohle hat im Tertiär stattgefunden. Die Steinkohlen gehören dem Carbon an, genauer der produktiven Steinkohlenformation. In geringerem Umfange finden sich auch Kohlen vom Habitus der Steinkohlen in älteren (z. B. im Devon) und in jüngeren Formationen, als jüngste Steinkohlen sind die des Wealden zu nennen. Die wichtigsten Anthrazitflöze gehören dem Carbon, dem Devon und dem Silur an, also durchweg sehr alten Schichten.

Der normale Verlauf des Inkohlungsvorganges, bei dem der Faktor Zeit die Hauptrolle spielt, wird lokal durch einen anderen Vorgang ersetzt, bei dem der Verlauf des Prozesses durch hohe Temperatur außerordentlich beschleunigt wird. Vulkanische Durchbrüche durch jüngere Kohlenlager haben, soweit sich die Einwirkung der hohen Temperatur bemerkbar machte, diese jüngeren Kohlen weitgehend verändert, so daß sich z. B. in tertiären Braunkohlenlagern durch Kontaktmetamorphose gebildete Anthrazite finden.

Die Einteilung der Kohlen in Torf, Braunkohlen, Steinkohlen und Anthrazit steht in engster Beziehung zu der Zusammensetzung der Kohlen. Da als Ausgangsmaterial fur die Bildung der Kohlen Organismen in Frage kommen, so müssen sich dieselben Elemente darin wiederfinden wie in den Organismen. Als Bestandteile kommen fur alle Kohlen in Frage:

1 die eigentliche organische Substanz, auch Reinkohle genannt;
2 die Mineralbestandteile, die Asche, und
3. Wasser.

Die Reinkohlensubstanz besteht zum größten Teil aus Kohlenstoff; wie sich schon aus der kleinen Zusammenstellung auf S. 630 ergibt, ist das Fortschreiten des Inkohlungsvorganges mit einem steten Anwachsen des Kohlenstoffgehaltes in der Reinkohlensubstanz verbunden. Dies geht auch aus nachstehender Tafel hervor, in der die Durchschnittszahlen für Reinkohle angegeben sind:

	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %
Zellstoff	44,4	6,2	49,4
Jungerer Torf	54	6	40
Alterer Torf	60	6	34
Braunkohle	65–70	5,5–6,0	20–25
Steinkohle	80–90	4,0–5,5	4–15
Anthrazit	95	2–3	2–3

Mit dem Zuwachs an Kohlenstoff geht parallel ein Ruckgang im Gehalt an Sauerstoff, wahrend, wenigstens wenn man von Anthrazit absieht, der Wasserstoffgehalt nur in sehr viel geringerem Grade abnimmt. Diese Verschiebung ist von ungemeinem Einfluß auf den Heizwert, der unter sonst gleichen Bedingungen (vor allem bei Annahme gleichen Wasser- und Aschegehalts) mit dem Alter stark anwächst

Die organische Herkunft der Kohle bedingt das Vorkommen von Stickstoff, Phosphorsaure und Schwefel.

Der Stickstoff, dessen Gehalt bei den verschiedenen Kohlen ziemlich schwankt, ist zur Reinkohlensubstanz zu rechnen Die Sapropelkohlen, herrührend von tierischen Organismen und fett- und eiweißreichen Wasserpflanzen, sind stickstoffreicher als die reinen Humuskohlen aus eiweißarmen Landpflanzen oder Sumpfpflanzen Bedeutung hat der Stickstoff bei der Verwendung der Kohlen zur Koks- und Gasfabrikation, wobei dieses Element zum großen Teil in Form von Ammoniak bzw Ammoniumsulfat und in Form von Pyridinbasen, in geringen Mengen in Form von Cyanverbindungen gewonnen wird

Die Phosphorsaure tritt in der Kohle nur in geringer Menge in anorganischer Bindung auf

Der Schwefel der Kohle entstammt zumeist wohl ebenfalls den Eiweißstoffen der Pflanzen und findet sich in der Kohle zum Teil in Form von Schwefeleisen (Schwefelkies), zum Teil in organischer Bindung vor, als schwefelsaures Salz (Gips) ist er wahrscheinlich nicht organischen Ursprungs Fur die Verwendung der Kohle ist der Schwefel ein unerwunschter Bestandteil, der ihren Wert fur alle Zwecke herabsetzt. In deutschen Steinkohlen liegt der Gehalt um 1–2% herum; zuweilen ist er hoher. Die Braunkohlen sind durch reichlichen Schwefelgehalt unvorteilhaft

ausgezeichnet. Im Torf liegt ein fast stets außerordentlich schwefelarmer Brennstoff vor. Die ungünstige Rolle des Schwefels kommt diesem Element nur insoweit zu, als es sich in verbrennbarer Form, also in organischer Bindung oder als Schwefeleisen findet.

Alle Kohlen enthalten wechselnde Mengen von wertlosem Ballast in Form von Asche und Wasser. Die Asche, die sich in den Kohlen findet, ist verschiedenen Ursprungs Zunächst erscheinen die anorganischen Anteile der Ausgangsmaterialien, soweit noch vorhanden, als Asche. Die Bildungsweise der Kohlen in Wasser geringer Tiefe bedingt das Eintreten der im Wasser gelösten Salze sowie der durch die Flüsse mitgeführten Schlamme und Trübungen in die Asche der Kohlen, die in ihrer relativen Menge stark wechselt. Letzteres hangt auch damit zusammen, daß das Liegende, die tiefsten Flözpartien, sowie das Hangende, die obersten Flözpartien, infolge der Nachbarschaft des Gebirges stärker verunreinigt sind als die Mittelflöze. Die Höhe des Aschengehaltes ist zuweilen, wenn auch selten, für ein Kohlenvorkommen kennzeichnend

Das Wasser ist in der Kohle teils capillar angesaugt (grobe Feuchtigkeit), teils durch Adsorption festgehalten (hygroskopisches Wasser) Während der erstgenannte Anteil an der Luft leicht abdunstet, bleibt der letztere auch in lufttrockener Kohle erhalten. Und der Gehalt an dieser Feuchtigkeit ist eine außerordentlich charakteristische Größe für das Alter bzw für die Herkunft der Kohlen. Es läßt sich hier der Satz aufstellen, daß der Gehalt einer Kohle an hygroskopischer Feuchtigkeit umso größer ist, je jünger die Kohle ist. Da, wie oben gezeigt worden ist, mit dem Alter der Kohle der Sauerstoffgehalt der Reinkohle abnimmt, so ist es nicht verwunderlich, daß zwischen Sauerstoffgehalt der Kohle und hygroskopischer Feuchtigkeit eine Parallele besteht: je höher der Sauerstoffgehalt der Reinkohle, desto größer der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit. Einige wenige Zahlen mogen diese Verhältnisse erläutern. die rheinisch-westfälischen Kohlen enthalten höchstens 2% hygroskopisches Wasser. Bei den bedeutend jüngeren oberschlesischen Steinkohlen liegt der Gehalt an hygroskopischem Wasser meist zwischen 3 und 6%, bei den sächsischen Steinkohlen zwischen 6 und 10%. Besonders hoch ist der Wassergehalt in den schottischen Kohlen. Hier kann der Gehalt an hygroskopischem Wasser 15% erreichen, gelegentlich auch noch etwas darüber hinausgehen. In der Bestimmung des Gehaltes an hygroskopischem Wasser hat man ein wertvolles Merkmal, um die Herkunft der Kohle mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Nachdem vorstehend die Grundzüge dargelegt sind, auf denen die Klassifikation der fossilen Brennstoffe beruht, mogen nun die einzelnen Arten Kohlen etwas eingehender nach Zusammensetzung, charakteristischen Eigenschaften, Vorkommen und Verwendung behandelt werden.

1. Torf. Als Torf bezeichnet man eine hell- bis dunkelbraune, mitunter schwarzbraune Masse, die aus Land- bzw Sumpfpflanzen im ersten Stadium des Inkohlungsvorganges oder auch des Vertorfungsvorganges besteht, mehr oder weniger verunreinigt durch mineralische Beimengungen.

Als torfbildende Pflanzen kommen in erster Linie in Frage· Moose, wie Sphagnum, Hypnum, Polytrichum, Gräser, Binsen, Schilf, wie Carex, Scirpus, Iuncus, Eriophorum, Nardus, Typha u. s. w, Sumpfpflanzen, wie Iris, Acorus, Sparganium, Sagittaria, Weiden, Erlen, Ericaceen u. s w. Die Bildungsstatten des Torfes werden als Torfmoore bezeichnet. Der Torf gehört zu den ausgesprochenen Humuskohlen

Frisch gestochener Torf ist meist ungemein wasserreich, so daß man ihm zunachst durch Trocknen an der Luft einen großeren Teil dieses Wassers entzieht. Im lufttrockenen Zustande liegt der Wassergehalt meist zwischen 15 und 40%, frischer Torf enthalt bis zu 70% Wasser und darüber Der Aschegehalt schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, neben sehr aschearmen Torfen (gelegentlich beträgt

der Aschegehalt weniger als 1%) finden sich solche mit sehr hohem Aschegehalt, 20% und darüber.

Das Vorkommen von Torf beschränkt sich hauptsächlich auf die gemäßigte und kalte Zone, Tropentorfmoore sind nur vereinzelt bekannt. Im Deutschen Reich finden sich die größten Torfmoore in den Provinzen Hannover, Schleswig-Holstein, Ost- und Westpreußen, Pommern, ferner in Oldenburg, Bayern; kleinere Torfvorkommnisse sind in fast allen anderen Provinzen Preußens und den anderen Bundesstaaten anzutreffen. Sehr bedeutende Torfvorkommnisse in außerdeutschen Ländern finden sich besonders in Rußland (Ostseeprovinzen, Finnland), im nördlichen Skandinavien, Irland.

Als Brennstoff hat der Torf meist nur lokale Bedeutung, da er infolge seines durchschnittlich geringen Heizwertes keinen weiten Transport verträgt. In der Nähe der Gewinnung wird er namentlich seitens der ärmeren Bevölkerung als Hausbrand-Brennstoff verwendet; auch in industriellen Feuerungen, z. B. in landwirtschaftlichen Brennereien, kann er, sehr niedrigen Preis vorausgesetzt, benutzt werden. In neuester Zeit wird Torf vergast unter Gewinnung von Ammonsulfat als Nebenprodukt und das Gas zum Betriebe von Großgaskraftmaschinen in Überlandzentralen verwendet. Die Zentralen liegen inmitten der großen Torfmoore, so daß die Transportkosten auf ein Mindestmaß beschränkt werden (s. auch Torf).

2. Braunkohlen. Die Braunkohlen stellen ein wesentlich weiter fortgeschrittenes Stadium des Inkohlungsvorganges vor; in Hauptsache handelt es sich auch hier um Humuskohlen, deren Stammpflanzen in erster Linie baumartige Gewächse des Tertiärs waren. Unter diesen Gewächsen spielen auch harz- und wachshaltige Pflanzen eine wichtige Rolle. Braunkohlen, die größere Mengen ehemaliger Harz- bzw. Wachssubstanzen enthalten, werden als bituminös bezeichnet; mitunter finden sich in Braunkohlenvorkommnissen Nester von diesen Substanzen, die hellgraue, lockere, als Pyropissit bezeichnete Massen bilden. In anderen Braunkohlen finden sich Einschlüsse von noch sehr wenig verändertem Harz. Braunkohlen mit noch gut erhaltener Holzstruktur werden als Lignit bezeichnet; diese Kohle ist meist arm an Bitumen.

In der Zusammensetzung zeigen die Braunkohlen verschiedener Herkunft die denkbar größten Verschiedenheiten. Besonders charakteristisch ist der hohe Wassergehalt, der bei frisch geförderten Braunkohlen nord- oder mitteldeutscher Herkunft meist zwischen 50 und 60% liegt, selten unter 50% heruntergeht Wesentlich niedriger ist der Wassergehalt bei den älteren böhmischen Kohlen, bei denen er meist zwischen 20 und 30% liegt, selten nur 30% überschreitend, aber öfters unter 20% heruntergehend. Der Aschegehalt ist meist nicht hoch; 10% werden nur selten überschritten; vielfach liegt der Gehalt unter 5%; bei besonders aschearmen Kohlen, z. B. hochwertigen böhmischen Kohlen, liegt er zwischen 1 und 2%. Der Heizwert schwankt innerhalb weiter Grenzen, er beträgt für die wasserreichen rheinischen und mitteldeutschen Braunkohlen 2000—2500 *W. E.*, für die bohmischen Braunkohlen 4000—5000 *W. E*

Als charakteristische Reaktionen für Braunkohlen sind zu erwahnen die Bildung von Cyanwasserstoff beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, die Abgabe von gelbfärbenden Bestandteilen an Kali- oder Natronlauge beim Erhitzen Bei der Koksprobe (s. Brennstoffuntersuchung, S. 643) geben die Braunkohlen sehr große Mengen flüchtiger brennbarer Bestandteile, auf Reinkohle, d h. wasser- und aschefreie Kohle berechnet, ubersteigt der Gehalt an fluchtigen Bestandteilen meist 50%, bisweilen sogar 60% Der zuruckbleibende Koks ist schwarz, sandig. Braunkohlen finden sich namentlich in Deutschland in außerordentlicher Verbreitung, als wichtigste Vorkommnisse mogen erwähnt sein das niederrheinische Revier, die hessischen Gebiete, diejenigen der Provinz und des Konigreichs Sachsen, Ober- und Niederlausitz, Anhalt, Braunschweig, Sachsen-Altenburg, Provinz Posen, Mark Brandenburg, Bayern u s. w. Als wichtigstes außerdeutsches Revier ist Nordböhmen zu nennen, das die qualitativ besten Braunkohlen liefert. Die Braunkohlenförderung in den übrigen Landern ist z. Z. nur unbedeutend.

Die minderwertigen Rohbraunkohlen werden, da sie einen weiten Transport infolge der hohen Kosten nicht vertragen, nur in der Nähe ihrer Gewinnungsorte verfeuert, aber mit günstigem wirtschaftlichen Erfolge, wenn die Feuerungsanlagen der Eigenart des Materials entsprechen. Ein sehr erheblicher Teil der geforderten Braunkohlen wird durch Brikettierung (s. unter *b* und unter Braunkohle, **II**, 580) zu einem wesentlich höherwertigen Brennstoff veredelt. Die bitumenreichen Kohlen werden namentlich in der Provinz Sachsen zur Schwelerei zwecks Gewinnung von Paraffin und Braunkohlenteerölen verwendet (s. Braunkohlenschwelerei)

3 Steinkohlen Der bei weitem wichtigste fossile feste Brennstoff, ja der wichtigste Brennstoff überhaupt ist die Steinkohle, jener fossile Brennstoff, dessen Hauptvorkommnisse sich in den Schichten des Carbons finden, der aber hinauf geht bis in das Devon und hinab bis in die Kreideperiode Zum Unterschied von den fast stets braun gefärbten Braunkohlen sind die Steinkohlen stets schwarz gefärbt, werden daher auch Schwarzkohlen genannt. Die Elementarzusammensetzung ist auf S. 631 angegeben.

Für die Höhe des Heizwertes einer Kohle sind 2 Faktoren maßgebend: einmal der Reinkohlegehalt und weiter die Reinkohleverbrennungswärme. Letztere ist eine von der Herkunft oder, was dasselbe bedeutet, vom Alter der Kohlen abhängige Größe So liegt beispielsweise dieser Wert für die Mehrzahl der schottischen Kohlen bei 7700–8000 *W.E.*, bei oberschlesischen Kohlen meist bei 7800–8200 *W.E*, bei niederschlesischen bei 8200–8500 *W.E*, bei Ruhrkohlen bei 8400–8700 *W.E.* u s f. Da nun, wie bereits ausgeführt, der Wassergehalt der Kohlen mit zunehmendem Alter abnimmt und daher, unter Annahme gleichen Aschegehaltes, bei den älteren Kohlen der Reinkohlegehalt höher ist, so ergibt sich, daß im allgemeinen die älteren Kohlen wesentlich höhere Heizwerte aufweisen als die jüngeren. In nachstehender Zusammenstellung sind Durchschnittszusammensetzung und Heizwert angegeben, wie er sich für einige Steinkohlenproduktionsgebiete aus einer großen Zahl von Einzelanalysen, ausgeführt in der Feuerungstechnischen Abteilung des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin, berechnet.

Herkunft der Kohlen	Wasser %	Asche %	Reinkohle %	Heizwert *W. E*
Schottland .	8,50	9,39	82,11	6265
England (verschiedene Gebiete) . .	4,00	9,50	86,50	6956
Oberschlesien .	5,03	8,58	86,39	6672
Niederschlesien .	2,40	9,16	88,44	7093
Ruhr . . .	1,68	7,38	90,94	7597

Von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der Steinkohlen ist das Ergebnis der sog. Koksprobe (s. unter Brennstoffuntersuchung, S 645) Nach Aussehen und Menge des im Tiegel verbleibenden Kokses teilt man die Steinkohlen ein, wie folgt:

Kohlentypus	Elementarzusammensetzung der Reinkohle %	Verhältnis *O H*	Koksmenge %	Beschaffenheit des Kokses
I Sandkohle mit langer Flamme	*C* 75–80 *H* 5,5–4,5 *O* 19,5–15,0	4–3	50–60	Pulverförmig oder höchstens zusammengefrittet
II Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle)	*C* 80–85 *H* 5,8–5,0 *O* 14,2–10,2	3–2	60–68	Geschmolzen, aber stark zerklüftet
III Fette Kohle (Schmiedekohle)	*C* 84–89 *H* 5,5–5,0 *O* 11,0–5,0	2–1	68–74	Geschmolzen, bis mittelmäßig kompakt
IV Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle)	*C* 88–91 *H* 5,5–4,5 *O* 6,8–5,5	1	74–82	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
V Magere Kohle mit kurzer Flamme (Anthrazite)	*C* 90–93 *H* 4,5–3,5 *O* 5,5–3,5	1	82–92	Gefrittet oder pulverförmig

Kohlen vom Typus I eignen sich nicht zur Gasfabrikation, weil sie ein verhältnismäßig wenig heizkräftiges Gas ergeben und weil der verbleibende Koks infolge seiner sehr geringen Festigkeit minderwertig ist. In Dampfkesselfeuerungen neigen diese Kohlen bei dem hohen Gasgehalt zum Rauchen; häufig treten bei Verfeuerung solcher Kohlen auch dadurch merkbare Verluste ein, daß die Kohle in der Hitze auf dem Rost zerfällt und ein mehr oder weniger großer Anteil unverbrannter Kohle durch die Rostfugen in den Aschefall gerat

Kohlen vom Typus II sind sowohl zur Gasfabrikation geeignet als auch zur Kesselfeuerung Spezielle Verwendungsarten fur Kohlen vom Typus III und IV geben die Bezeichnungen Schmiedekohle und Kokskohle an. Zur Erzielung einer guten Koksqualität werden Kohlen der verschiedenen Typen gemischt. Selbstverstandlich können die hochwertigen Kohlen auch in industriellen Feuerungen verwendet werden; da das Zusammenbacken der entgasten Kohle zur Bildung einer festen Brennschicht führt, muß, um gute Ausnutzung zu erzielen, für genügende Luftzufuhr (durch stärkeren Zug, weitere Rostfugen u. dgl) gesorgt werden. Anthrazitische Kohlen finden, wo sie, wie z. B. in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in genügender Menge und zu billigen Preisen zur Verfügung stehen, Verwendung als Brennstoff in den Eisenhochofen (an Stelle von Koks); in Europa werden sie namentlich als Brennmaterial für Dauerbrandofen im Hausbrand verwendet. Als Brennstoffe für industrielle Feuerungen haben sie nur geringere Bedeutung

Die Steinkohlen finden sich in außerordentlicher Verbreitung auf der Erde, die wichtigsten Produktionslander sind, geordnet nach ihrem Anteil an der Gesamtforderung der Erde: Die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Großbritannien, Deutschland, Frankreich, Belgien, Polen, Tschechoslowakei, Rußland. Außer den in Abbau befindlichen Steinkohlenvorkommnissen gibt es zweifellos noch große unerschlossene Lager; so scheint China z. B sehr reichliche Mengen Kohle zu besitzen, mit deren Abbau erst vor kurzer Zeit (in Schantung) begonnen worden ist. Bemerkenswert erscheint, daß das Vorkommen von Steinkohlen an keine einzelne Zone gebunden ist, es sind ebensowohl Steinkohlenvorkommnisse in den Tropen (z B Indien) bekannt, wie in der Polarzone (Spitzbergen) Die deutschen Vorkommnisse sind, ihrer Bedeutung nach geordnet Das rheinisch-westfälische Becken, das oberschlesische und niederschlesische Gebiet, das Saarbrückener Revier, die sachsischen Vorkommnisse, das Deister-Gebiet, Ibbenbüren-Piesberg, Oberbayern und Bayrische Pfalz.

b) Kunstliche Brennstoffe.

Für die Herstellung kunstlicher Brennstoffe kommen 1 chemische, 2 mechanische Verfahren in Betracht. Zu den ersteren gehört vor allem die trockene Destillation, die Holzkohle, Braunkohlenkoks (Grude) und Steinkohlenkoks liefert, ferner die Hydrierung, die unter Kohleveredlung abgehandelt werden wird, zu den letzteren die Brikettierung und Mahlung Nachstehend mogen kurz die wichtigsten Gruppen der kunstlichen festen Brennstoffe charakterisiert werden

1 Holzkohle Diese wird gewonnen durch Verkohlung von Laub- oder Nadelholz entweder im Meiler oder in Retorten (s Naheres unter Holzverkohlung). Der Vorgang ist exothermisch. Nachdem das Holz auf etwa 300° erwarmt ist, setzt der Vorgang mit großer Heftigkeit unter Entwicklung erheblicher Warmemengen ein Das erhaltene Produkt ist die sog Holzkohle, ein in seiner Zusammensetzung von der Art der Fabrikation in hohem Maße abhängiger Stoff Holzkohle, wie sie z. Z noch in geringem Umfange als Brennstoff Verwendung findet, z B in manchen metallurgischen Prozessen, ist sog. Schwarzkohle, d h eine bei verhaltnismaßig hoher Temperatur hergestellte Kohle Bei niederen Destillationstemperaturen gewonnene Kohle heißt Rotkohle Der Aschegehalt ist meist sehr gering, durchschnittlich zwischen 2 und 3% liegend Der Gehalt an hygroskopischem Wasser

ist ebenfalls nicht groß; die Höhe wird hauptsächlich von der Art der Aufbewahrung der Kohle beeinflußt. Als Mittelwert hierfür können 5–10% angegeben werden. Der mittlere Heizwert der Kohle liegt bei 7000–7200 *W. E.* Die Elementarzusammensetzung der Reinkohle schwankt innerhalb weiter Grenzen, je nach der Verkohlungstemperatur des Holzes. Bei stark erhitzten Kohlen liegt sie bei ungefähr 86–90% Kohlenstoff, 2–3% Wasserstoff und 5–8% Sauerstoff.

2. Grude ist der bei der Braunkohlenschwelerei und Braunkohlenvergasung anfallende Koks von körniger Beschaffenheit (s Braunkohlenschwelerei). Er enthält sehr geringe Mengen Wasser. Der Aschegehalt liegt meist bei 10–15%. Als mittlerer Heizwert kann ein solcher von etwa 6000 *W E.* angegeben werden. Dieser Brennstoff wird namentlich in der Provinz Sachsen, wo die Braunkohlenschwelerei am stärksten entwickelt ist, vielfach für Hausbrandzwecke verwendet; doch gewinnt er infolge seiner Reaktionsfähigkeit auch steigende technische Bedeutung. Ein anderer Braunkohlenkoks von ähnlichem Heizwert ist der Kaumazit, der durch trockene Destillation von böhmischer Braunkohle gewonnen wird.

3. Koks. Als wichtigster von allen künstlichen Brennstoffen ist der Steinkohlenkoks oder schlechtweg Koks zu nennen. Seine Gewinnung erfolgt entweder durch die sog. Destillationskokerei (s. Kokerei) oder in der Gasfabrikation (s. Leuchtgas). Im ersten Fall ist der Koks das Hauptprodukt, im zweiten Fall Nebenprodukt. Wie schon bei Besprechung der fossilen Kohlen angedeutet, ist das Ausgangsmaterial in beiden Fallen verschieden. Zur Gewinnung von Koks in der Destillationskokerei benutzt man die sog. Kokskohlen mit hoher Koksausbeute und geringem Gasgehalt, während für die Gasfabrikation die eigentlichen Gaskohlen bevorzugt werden, d. h. Kohlen mit geringer Koksausbeute, aber höherem Gasgehalt. Diese Unterschiede machen sich in der Qualität des erhaltenen Kokses ziemlich deutlich bemerkbar. Gaskoks ist stets aschereicher und meist von wesentlich geringerer Festigkeit. Der in der Destillationskokerei gewonnene sog. Hüttenkoks ist ascheärmer und von wesentlich großerer Festigkeit. Der Gaskoks hat einen Wassergehalt von etwa 10%. Der Aschegehalt liegt zwischen 10% und 15%. Sein Heizwert beträgt 6000–6800 *W. E.* Der Hüttenkoks ist gekennzeichnet durch seine ziemlich große Härte, so daß er beim Schlagen metallisch klingt. Die Farbe ist meist silbergrau Der Aschegehalt liegt durchschnittlich um 10% herum, bei besten Marken unter 10% Der Wassergehalt schwankt ziemlich stark. Bestenfalls beträgt er 1–2%, geht aber gelegentlich auch auf viel höhere Beträge hinauf. Als durchschnittlicher Heizwert kann ein solcher von 6500–7000 *W. E.* angegeben werden. In der Elementarzusammensetzung der Reinkohlesubstanz unterscheiden sich beide Arten von Koks nur wenig. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 92–96%, der Wasserstoffgehalt bei 1–1,5%, Sauerstoff-Stickstoff-Gehalt bei 2–3% und Schwefelgehalt bei durchschnittlich 1%. Verwendung findet der Gaskoks in erster Linie zum Betriebe von Zentralheizungen, weiter aber in ziemlich betrachtlichen Mengen zur Bereitung von Wassergas. Der Huttenkoks findet in erster Linie Verwendung in der Metallverhüttung. Gerade hierzu ist er durch seine große Festigkeit besonders geeignet. Weitere große Mengen werden in den Eisen verarbeitenden Industrien, vor allem Gießereien u. s. w., verbraucht. Schließlich kann Huttenkoks auch überall angewendet werden, wo sonst Gaskoks verwendet wird. Die Verschwelung der Steinkohle bei Temperaturen von 500–600° liefert den sog. Halbkoks, der noch 8–15% flüchtige Bestandteile enthält, wesentlich weicher ist als die beiden letztgenannten Koksarten und deshalb hauptsächlich für Hausbrand, als Zuschlag fur Gießereikoks, als Generatorbrennstoff und für Hausfeuerungen Verwendung findet.

Mit der Gewinnung von Koks in der Gasfabrikation wie in der Destillationskokerei ist die Gewinnung weiterer künstlicher Brennstoffe verknüpft, wie z. B des Gases, des Teers, des Benzols, Toluols, Naphthalins u. s w Auf diese Brennstoffe soll weiter unten eingegangen werden.

4. Briketts. Die Brikettierung von Kohlen hat den Zweck, entweder die minderwertigen Braunkohlen in einen höherwertigen Brennstoff zu verwandeln oder den schwer verfeuerbaren Steinkohlen- und Anthrazitgrus in eine besser verwendbare Form zu bringen.

Die Brikettierung dieser beiden Arten von Kohlen unterscheidet sich sehr wesentlich. Bei den Braunkohlen kann die Brikettierung ohne Zuhilfenahme eines Bindemittels erfolgen. Die Braunkohlen, die in grubenfeuchtem Zustande 50—60% Wasser enthalten, werden zunächst vorgetrocknet bis auf einen Wassergehalt von etwa 12—16%. Diese so getrocknete Kohle wird dann durch sehr hohen Druck (etwa 1500 *Atm.*) in Formen gepreßt. Die Braunkohlenbriketts, deren Fabrikation namentlich in den mitteldeutschen Braunkohlengebieten eine außerordentliche Ausdehnung erfahren hat, enthalten meist 12—15% Wasser, 5—10% Asche; ihr Heizwert schwankt zwischen 4500 und 5200 *W. E.* Sie finden Verwendung im Hausbrand und in der Industrie (vgl Bd II, 580).

Zur Herstellung der Steinkohlenbriketts finden Feinkohlen, in erster Linie Magerkohlen Verwendung. Erforderlich ist, daß diese zu verarbeitenden Kohlen einen möglichst geringen Aschegehalt besitzen. Als Bindemittel wird bei dieser Brikettfabrikation Pech verwendet, d. h. der bei der Teerdestillation verbleibende Rückstand. Dieses Pech wird mit der Feinkohle in Mischtrommeln auf das innigste gemengt. Im allgemeinen genügt ein Zusatz von 5—8% Pech. Die Mischung wird dann auf 120° erwärmt und durch Pressen unter ziemlich starkem Druck (200—300 *Atm*) in Brikettform gebracht Die Steinkohlenbriketts sind sehr hochwertige Brennstoffe. Der Wassergehalt liegt meist bei nur 1—2%. Der Aschegehalt liegt fast stets unter 10%. Der Heizwert schwankt zwischen 7400 und 7800 *W. E.* Sehr ausgedehnte Verwendung finden die Steinkohlenbriketts zur Lokomotivheizung.

Auch Holzkohlengrus wird brikettiert, natürlich unter Zuhilfenahme von Pech als Bindemittel; eine größere Bedeutung haben die Holzkohlenbriketts als Brennstoff aber nicht.

5. Brennstaub. Der Gebrauch von Brennstaub ist zwar schon seit mehr als 25 Jahren im Drehofenbetriebe eingeführt, doch erst in neuester Zeit dringt er auch in die allgemeine Feuerungstechnik ein Besonders in Amerika sind infolge systematischer Arbeit auf diesem Gebiete große Fortschritte gemacht worden Theoretisch ist jeder Brennstoff in Staubform zu verwenden, praktisch ist jedoch der Preis für die *W E.*, der sich aus dem Gestehungspreis der Brennstoffe und den Aufbereitungskosten zusammensetzt, ausschlaggebend Die Aufbereitung besteht im Vorbrechen, Trocknen und Feinmahlen. Da zumeist kleinkorniger Brennstoff zur Anwendung kommt, entfällt die erste Operation. Das Trocknen erfolgt neuerdings in Feuergastrocknern, doch sind auch Dampftrockner im Gebrauch Je weiter die Trocknung getrieben wird, desto geringer ist der Kraftaufwand für die Mahlung Letztere geschieht in Kugel- oder Rohrmühlen, Pendel-, Walzen- oder Hammermühlen. Der Kraftaufwand fur 1 *t* Staub, bezogen auf eine Mahlfeinheit von 20% Rückstand auf dem 4900er Sieb, schwankt nach ROSIN zwischen 10 und 28,5 *kWh* je nach dem Mahlsystem In der Form von Brennstaub werden sowohl Kohlen (Steinkohle, Braunkohle) als auch Koks (Halbkoks, Grudekoks) verwendet

II. Flüssige Brennstoffe.

1. Erdol Im Gegensatz zu den ziemlich zahlreichen natürlichen festen Brennstoffen kommt fur flussige Brennstoffe ein einziger naturlicher in Frage, das sog Rohol (s Naheres unter Erdöl). Das Rohol ist das Roherdol, wie es in den verschiedensten Gegenden der Erde dem Boden entnommen wird Wie schon bei den festen Brennstoffen kurz gestreift, haben wir es auch bei dem Erdol mit einem organogenen Stoffe zu tun, u zw. einem aus Sapropel entstandenen Brennstoff Der Unterschied in der Entstehung fester Sapropelgesteine und flussigen Erdols ist

wohl hauptsächlich ein physikalischer. Die Umwandlung von Faulschlamm in flüssige Erdolkohlenwasserstoffe ist allem Anschein nach unter dem Einfluß von höherem Druck und hoherer Temperatur erfolgt. Das Erdöl stellt ein kompliziertes Gemisch der verschiedensten Stoffe dar. Die Hauptrolle spielen dabei Kohlenwasserstoffe, u. zw sind es teils Kohlenwasserstoffe der Methanreihe — überwiegend aus solchen bestehen die pennsylvanischen Erdole — teils sind es cyclische Kohlenwasserstoffe wie bei den russischen, bei Texasölen handelt es sich um ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe; im galizischen, rumänischen und deutschen Erdol finden sich aliphatische und cyclische Kohlenwasserstoffe gemischt. In einzelnen Roholen kommen Benzolkohlenwasserstoffe in großeren Mengen vor. Außerdem finden sich stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen darin; Verunreinigungen durch Wasser und mineralische Beimengungen sind meist ebenfalls vorhanden. Die durchschnittliche Elementarzusammensetzung von Rohölen verschiedenster Herkunft kann, wie folgt, angegeben werden. 85—86% Kohlenstoff, 12—14% Wasserstoff, 0,5—1% Sauerstoff, Schwefel meist unter 1%, in einzelnen Fällen allerdings auch erheblich mehr. Schließlich finden sich geringe Mengen von Stickstoff; vereinzelt kommt dieses Element auch in Mengen von mehr als 1% in Roholen vor, u. zw dann hauptsächlich in Form von Pyridinbasen. Das *spez Gew.* der Ole ist außerordentlich schwankend. Die leichtesten Ole, z B pennsylvanische, haben ein *spez Gew.* von 0,7, wahrend die schwersten Ole ein solches von 1,0 erreichen und gelegentlich überschreiten. Der Heizwert des Rohöls liegt bei rund 10000 bis 11000 *W. E.*

Von einem als Heizöl zu verwendenden Rohol wird nach den Bedingungen der amerikanischen Regierung verlangt, daß das Ol entweder ein natürliches homogenes Ol oder dessen homogener Ruckstand ist Eine Bereitung durch Vermischen leichten Oles mit schweren Rückständen ist nicht zulassig. Der Flammpunkt darf nicht unterhalb 60° liegen Als *spez. Gew.* wird ein solches von 0,85—0,96 verlangt. Der Heizwert soll nicht unter 10000 *W. E.* liegen. Wassergehalt soll unter 2%, Schwefelgehalt unter 1% betragen. Mineralische Verunreinigungen dürfen nur spurweise vorhanden sein.

Künstliche Brennstoffe aus Roherdol Die größte Menge des geforderten Erdols wird durch fraktionierte Destillation bei gleichzeitiger Raffination der erhaltenen Produkte in eine Reihe von Fabrikaten zerlegt. Die leichtest flüchtigen Anteile, die bei der Destillation bis 150° ubergehen, werden als Benzine bezeichnet. Die Benzine, die ebenfalls noch Gemische, u. zw. Gemische niedrig molekularer Kohlenwasserstoffe darstellen, werden weiter einer fraktionierten Destillation unterworfen und dabei in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, die sich durch Siedegrenzen und *spez. Gew.* charakteristisch unterscheiden Je niedriger der *Kp*, desto niedriger auch das *spez. Gew.* Benzine verschiedener Herkunft zeigen bei gleichen Siedeverhaltnissen große Unterschiede im *spez. Gew.* Das niedrigste *spez Gew* haben die aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden pennsylvanischen Benzine Die durchschnittliche Elementarzusammensetzung der Benzine ist je nach der Herkunft etwas verschieden. Bei den ostamerikanischen und californischen Benzinen betragt der Kohlenstoffgehalt 83,5—84,5%, der Wasserstoffgehalt 15,5—16,5%. Die russischen Benzine sind etwas kohlenstoffreicher, ihr Gehalt an diesem Element liegt bei 85—86%, der Wasserstoffgehalt liegt zwischen 14 und 15%. Der Heizwert betragt 10000—11000 *W. E*

Zunachst unterscheidet man 2 Gruppen von Benzinen. die sog Leichtbenzine und die Schwerbenzine Als Leichtbenzine werden solche bezeichnet, deren *spez Gew.* hochstens 0,720 betragt, und von denen bei der Siedeprobe bis 100° mindestens 80% übergehen Anteile, deren *Kp* 130° überschreitet, durfen in den Leichtbenzinen nicht enthalten sein. Das *spez Gew* der Schwerbenzine schwankt zwischen 0,72 und 0,76. Bei der Siedeanalyse sollen bis 100° mindestens 50% ubergehen; uber 140° siedende Anteile sollen nicht darin enthalten sein. Da der

natürliche Gehalt der Rohöle an Benzinen den gewaltig gestiegenen und noch steigenden Bedarf nicht decken kann, wird ein großer Teil der nichtsiedenden Brennstoffe mittels der „Crackverfahren“ aus hochsiedenden Rohölen und Rückständen hergestellt. Diese Crackbenzine sind als Motorbrennstoffe besser geeignet als die natürlichen Benzine, da sie infolge ihres Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen kein „Klopfen“ des Motors verursachen (s. auch Motortreibmittel). Letzteres wird bei Benzinen, die dazu neigen, durch die sog. Antiklopfmittel beseitigt. Solche Mittel sind beispielsweise organische Bleiverbindungen, wie Tetraäthylblei, oder Eisencarbonyl. Auch Zugabe aromatischer Kohlenwasserstoffe hat sich als günstig erwiesen. Weitere Mengen von Leichtbenzinen werden durch Kompression, Adsorption oder Auswaschung aus den Erdgasen gewonnen Über die Gewinnung von Benzin und höher siedenden Ölen durch Reduktion von Braunkohle, Braunkohlen- und Schwelteer s. Kohleveredlung. Für die Verwendbarkeit der Benzine als Motorbrennstoffe spielt ferner der Raffinationsgrad eine wichtige Rolle; ungenügend raffinierte Benzine geben zu Verrußung und Rückstandbildung in den Zylindern Anlaß Die nächste Fraktion bei der Destillation des Rohöls, deren Siedegrenze zwischen 150° und 300° liegt, ist das Leuchtpetroleum. Da das Leuchtpetroleum als Brennstoff nur eine unbedeutende Rolle spielt, kann von einer Besprechung dieser Erdölfraktion abgesehen werden. Die Rückstände von der Petroleumdestillation, also die von Benzin und Leuchtöl befreiten Rohöle, werden zum Teil weiter auf Schmieröle verarbeitet, zum Teil dienen sie als wertvolle Brennstoffe, als Heizöle, u. zw. sowohl zur Heizung von Dampfkesseln, Lokomotiven, Schiffskesseln u s w, wie als Treibmittel für Verbrennungsmotoren. Die russischen Heizöle werden auch als Masut bezeichnet. Der Heizwert dieser Öle liegt zwischen 10000 und 11000 *W. E* Auch diese Öle spielen in Deutschland keine große Rolle, da ihr Preis zu hoch ist

2. Teerbrennstoffe. Eine zweite sehr wichtige Gruppe von künstlichen Brennstoffen sind die der Teerindustrie (Näheres s. unter Steinkohlenteerdestillation) entstammenden Produkte. Zum Teil wird der Teer direkt als Brennstoff benutzt, z B in Gasanstalten, soweit sie schwierigen Absatz für den von ihnen erzeugten Teer haben. Wichtiger sind die Brennstoffe, die durch Verarbeitung des Teers durch Destillation gewonnen werden

Der Teer selbst ist ein Gemisch zahlreicher Verbindungen, unter denen die aromatischen Verbindungen bei weitem überwiegen Weiter enthält er freien Kohlenstoff, gewisse Mengen von Wasser und etwas Mineralbestandteile, Asche. Als durchschnittliche Zusammensetzung von deutschem Gasteer gibt KRAMER (*Journ. f. Gasbel* **1891**, 225) die folgende an

Benzolkohlenwasserstoffe	2,5 %	Anthracen, Phenanthren	2 %
Phenole	2 %	Asphalt	38 %
Pyridinbasen	0,25 %	Kohle	24 %
Naphthalin und Acenaphthen	6 %	Wasser	4 %
Schwere Teeröle	20 %		

Die Elementaranalyse von Teeren verschiedener Herkunft gibt eine durchschnittliche Zusammensetzung von 88–92% Kohlenstoff, 4–6% Wasserstoff, 2–6% Sauerstoff und Stickstoff, 0,2–0,6% Schwefel Der Heizwert des Teers liegt bei 8000–9000 *W. E* Bei der Destillation des Teers werden verschiedene Fraktionen aufgefangen, welche unter Ordnung nach steigendem *Kp* als Leichtöl, Mittelöl, Schweröl und Anthracenöl bezeichnet werden (s. Steinkohlenteer) Der Destillationsrückstand heißt Pech und kommt als Brennstoff nicht in Frage Die einzelnen Fraktionen aber dienen zur Isolierung einer Reihe von reinen organischen Verbindungen, welche (wie hauptsächlich das Benzol, Toluol, Phenol, die Kresole, Naphthalin und Anthracen) anderen Industriezweigen als Rohstoffe zufließen Nur die bei dieser Aufarbeitung verbleibenden Abfallöle werden als Brennstoffe verfügbar,

sofern sie nicht infolge ihres Gehaltes an konservierenden Bestandteilen zum Tränken von Eisenbahnschwellen (s. Holzkonservierung) Verwendung finden.

Der wichtigste, dem Leichtöl entzogene Brennstoff ist das Benzol (Bd. **II**, 260), das allerdings nur zum Teil dem Teer, in der Hauptmenge aber den Koksgasen entstammt, aus denen es sich durch Waschung mit Teerolen gewinnen läßt. Es wird durch weitere Destillations- und Raffinationsprozesse gereinigt und kommt in verschiedenen Reinheitsgraden in den Handel. Als Brennstoff wird natürlich das Reinbenzol, da viel zu teuer, nicht verwendet, dagegen werden zu diesem Zwecke die sog. Handelsbenzole in immer steigendem Maße, namentlich zum Betreiben von Explosionsmotoren, benutzt. Man unterscheidet Handelsbenzol 1, Handelsbenzol 2, 3 u. s. w. Die wichtigsten Marken sind Handelsbenzol 1, das auch als 90er Benzol bezeichnet wird, und Handelsbenzol 2, das man als 50er Benzol bezeichnet. Das gereinigte 90er Handelsbenzol ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, deren *spez. Gew.* meist etwas über 0,88 liegt. Bei der Siedeanalyse beginnt dieses Benzol bei etwa 80° zu sieden; bis 100° sollen mindestens 90% überdestilliert sein. Bei tiefen Temperaturen erstarrt dieses Benzol zu einer weißen Krystallmasse. Der Erstarrungspunkt liegt umso höher, je reiner das Benzol ist. Bei den handelsüblichen Marken liegt er meist wenige Grade unter Null. Die Elementarzusammensetzung dieses Benzols ist: 91—92% *C*, 7—8% *H*. Stets sind geringe Mengen Schwefel (in Form von Schwefelkohlenstoff) vorhanden. Der Heizwert liegt bei ungefähr 9600 *W. E.* Handelsbenzol 2 oder 50er Benzol siedet etwas höher. Bei der Siedeanalyse sollen bis 100° mindestens 50% übergegangen sein Das *spez. Gew.* ist niedriger. Es liegt bei ungefähr 0,875—0,877. Der Heizwert ist annähernd der gleiche wie bei 90er Benzol. Auch bei tieferer Kälte erstarrt das 50er Benzol nicht mehr krystallinisch.

Steinkohlenteerole. Die höher siedenden Ole, welche bei der Verarbeitung des Mittel-, Schwer- und Anthracenols abfallen, werden als Brennstoffe für Dieselmotoren verwendet. Die für diese Zwecke bestimmten Ole durfen nur geringe Mengen fester, in Xylol unlöslicher Bestandteile enthalten. Der Wassergehalt soll 1% nicht übersteigen Bei der Siedeanalyse sollen bis 300° mindestens 60 *Vol-%* überdestillieren. Der Flammpunkt soll uber 65° liegen Der Heizwert des Teeröls liegt ungefähr bei 9000 *W. E*, keinesfalls soll er unter 8800 *W. E* sinken.

Braunkohlenteeröle Bei der Braunkohlendestillation wird ein Teer erhalten, dessen wertvollster Bestandteil Paraffin ist. Die Braunkohlendestillation hatte früher vornehmlich die Gewinnung von Paraffin zum Zweck; aber zwei Drittel des Teers werden von Olen gebildet, die zum Teil als Brennstoffe verwendet werden Das wichtigste der Braunkohlenöle, das als Brennstoff benutzt wird, ist das sog Paraffinol. Es bildet eine dunkelbraune, etwas grünlich fluorescierende Flüssigkeit vom *spez Gew.* 0,90—0,92. Der Flammpunkt liegt ungefahr bei 120° Die Elementarzusammensetzung ist die folgende Kohlenstoff 86%, Wasserstoff 11,5%, Schwefel 1%, Rest Stickstoff und Sauerstoff Der Heizwert beträgt 9500—10000 *W. E* Verwendung findet das Paraffinol in erster Linie als Treiböl für Dieselmotoren Auch bei der Braunkohlenverschwelung werden aus den Schwelgasen leichte Ole durch Auswaschung mit dem Paraffinol gewonnen Nach entsprechender Reinigung lassen sich diese Leichtole, die ein *spez Gew* von etwa 0,800 haben und neben aliphatischen auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Vorteil im Automobilmotor verwenden

Zu den flüssigen Brennstoffen müssen auch die Brennstoffemulsionen gezahlt werden, die durch feine Verteilung fester Brennstoffe in Heizolen hergestellt werden und in gleicher Weise wie die letzteren zur Verbrennung gelangen

3 Spiritus. Eine Sonderstellung unter den flüssigen Brennstoffen nimmt der Spiritus (s Athylalkohol, Bd. **I**, 651) ein. Wahrend die vorher behandelten flussigen Brennstoffe sämtlich aus fossilen Brennstoffen durch trockene Destillation erhalten worden sind, kann der Spiritus als ein rezenter Brennstoff angesprochen werden, da er aus frischen Pflanzenstoffen gewonnen wird. Die bei weitem großte Menge des Spiritus

wird durch Vergärung stärkehaltiger Rohstoffe gewonnen, nachdem die Stärke im Maischprozeß verzuckert worden ist. Die wichtigsten hierhergehörigen Rohstoffe sind Kartoffeln und Getreide (Roggen, Mais). Ein weiterer Teil Spiritus wird durch direkte Vergärung zuckerhaltiger Rohstoffe, wie Zuckerrüben und Melasse, gewonnen. Ein anderer Rohstoff für die Spiritusgewinnung ist die Sulfitablauge von der Sulfitcellulosefabrikation, die garfähigen Zucker enthält Solcher Sulfitlaugenspiritus wird z Z. in großem Umfange in skandinavischen Ländern gewonnen, aber auch in Deutschland werden etwa 200 000 *hl* jährlich hergestellt. Als Brennstoff kommt der Spiritus nur in vergällter Form in Frage. Die Vergällungsvorschriften sind in den einzelnen Ländern weitgehend verschieden In Deutschland wird dieser Spiritus mit dem sog. allgemeinen Mittel, das in einer Mischung von 4 *Vol.* Holzgeist mit 1 *Vol.* Pyridinbasen besteht, vergällt Zulässig ist weiter eine Vergällung, bei der nur die Hälfte des allgemeinen Mittels zugesetzt wird, dafür aber außerdem Benzol. Der Spiritus ist ein verhältnismäßig energiearmer Brennstoff. Vergällter Spiritus mit einem Alkoholgehalt von 90 *Vol.-%* hat einen Heizwert von 5400 *W. E.* Solcher mit gleichzeitigem Benzolzusatz hat einen höheren Heizwert, dessen Höhe von der zugesetzten Benzolmenge stark beeinflußt wird. Spiritus findet als Brennstoff hauptsächlich Verwendung für den Kleinbedarf, in Spirituskochern, Brennern und kleinen Öfen. Für Motorzwecke hat sich Spiritus zwar als sehr geeigneter Brennstoff erwiesen, der ausgezeichnet ausgenutzt wird; aber infolge seines geringen Energieinhaltes wird der Betrieb der Motoren teurer als bei Verwendung von Benzin oder Benzol Günstiger stellen sich die Ergebnisse bei Verwendung von sog. carburiertem Spiritus, d. h. Spiritus, der mit größeren Mengen thermisch hochwertiger Kohlenwasserstoffe, Benzin, Benzol oder Mischungen beider Arten, versetzt ist (s Motortreibmittel).

III. Gasförmige Brennstoffe.

1. Erdgas (s. d) Wohl in allen Erdölgebieten begegnet man neben dem flüssigen Rohöl noch größeren oder geringeren Mengen Erdgas (s auch d.). Vielfach wird dieses Gas in Rohrleitungen aufgefangen und zur Versorgung größerer Gebiete mit Licht, Wärme und Kraft benutzt In größtem Maßstabe ist dies in den pennsylvanischen Ölgebieten der Fall, in kleinerem Maßstabe seit einigen Jahren in dem galizischen Ölgebiet von Tustanowice. Seltener sind die Fälle, in denen Erdgas ohne gleichzeitiges Vorkommen von Petroleum angetroffen wird. zu diesen Vorkommnissen gehören die vor Jahren erbohrte Gasquelle von Neuengamme bei Hamburg und die kürzlich erschlossenen, sehr reichen Erdgasvorkommnisse von Kissarmas in Siebenbürgen. In der Zusammensetzung zeigen die Erdgase verschiedener Herkunft weitgehende Verschiedenheiten; das Gas von Kissarmas ist nach J v. SZADECZKY (*Petroleum* **6**, 773 [1911]) fast chemisch reines Methan, nur durch 0,75 % Stickstoff verunreinigt Das Gas von Neuengamme besteht nach BERTELSMANN und HORMANN (*Chem.-Ztg* **35**, 1245 [1911]) zu etwa 90 % aus Methan, daneben finden sich kleine Mengen Wasserstoff, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure Für pennsylvanisches Erdgas gibt MUCK folgende Zusammensetzung an Methan 67 %, Wasserstoff 22 %, Äthan 5 %, Stickstoff 3 %, Äthylen 1 %, Rest Kohlensäure und Kohlenoxyd

Die Verwendung von gasförmigen Brennstoffen hat eine Reihe sehr wesentlicher Vorteile vor der Verwendung fester. Zunächst erhält man eine rauch-, ruß- und aschelose Feuerung, weiter ist der Nutzeffekt besser, weil man die Gase unschwer mit der theoretisch erforderlichen Luftmenge verbrennen kann, während bei Feuerungen mit festen Brennstoffen stets mit einem Luftüberschuß gearbeitet werden muß. Und endlich lassen sich mit Gasfeuerungen sehr viel höhere Temperaturen erzeugen. Ein weiterer Vorteil der gasförmigen Brennstoffe, den diese mit den flüssigen Brennstoffen teilen, ist der, daß sie zur Erzeugung kleiner Mengen

Wärme (in Kochern u. dgl. im Haushalte) viel geeigneter sind als feste Brennstoffe, und daß sich die mit den genannten Brennstoffen erzeugte Wärme bequem auf einzelne Punkte konzentrieren läßt (Lotapparate, Gebläselampen u. s. w) Endlich lassen sich gasförmige Brennstoffe in Explosionsmotoren mit sehr gutem Wirkungsgrade zur Kraftgewinnung verwenden.

Da natürliche gasförmige Brennstoffe nur lokal zur Verfügung stehen, wird die Herstellung künstlicher gasformiger Brennstoffe in umfangreichstem Maße betrieben. Als wichtigste Brennstoffe dieser Art sind zu nennen.

2. Leuchtgas. Das Leuchtgas (s. auch d.) ist das Hauptprodukt der trockenen Destillation der Steinkohlen in den Gasanstalten. Je nach Art der verwendeten Kohle und der Art der Entgasung schwankt die Zusammensetzung. In folgender Tafel sind Grenzwerte der Gaszusammensetzung gegeben:

Methan . .	25,0 – 32,0 %
Wasserstoff .	44,0 – 55,0 %
Kohlenoxyd	6,6 – 12,8 %
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	2,0 – 6,0 %

Dem eigentlichen Kohlengas werden gewisse Mengen Wassergas und einige Prozente Luft beigemengt.

Für die Wertbeurteilung des Leuchtgases dient Reinheitsgrad und Heizwert. Meist gibt man für Gase den sog. unteren (d. h. auf gasförmiges Verbrennungswasser bezogenen) Heizwert für 1 m^3 Gas bei 0^0 und 760 *mm* Barometerstand an. Er bewegt sich meist zwischen 4500 und 5500 *W. E*, nähert sich im Mittel mehr dem unteren Wert, da ein Teil der heizkräftigen Bestandteile — Benzol und Homologe — ausgewaschen wird. Verwendung findet das Leuchtgas zu Beleuchtungszwecken, zum Beheizen von Gaskochöfen, Badeofen, Heizöfen für kleinere Räume, weiter zur Krafterzeugung in Gasmotoren, besonders Kleinkraftmotoren

3. Kokereigas. Dem Leuchtgas sehr nahe steht das bei der Koksfabrikation als Nebenprodukt gewonnene Kokereigas (s Kokerei). Verwendung finden die Kokereigase zunachst zum Beheizen der Koksofen; der Uberschuß wird zum Teil in Großgaskraftmaschinen zur Erzeugung von Elektrizität benutzt, zum Teil in derselben Weise wie Leuchtgas zur Deckung des Kleinwärmebedarfs benachbarter und neuerdings auch ferngelegener Ortschaften verwendet.

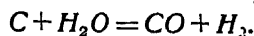
Während Leuchtgas und Kokereigas durch trockene Destillation der Steinkohlen gewonnen werden, werden andere gasformige Brennstoffe durch vollständige Vergasung fester Brennstoffe — Kohle und Koks — erzeugt. Als wichtigste dieser Brennstoffe sind zu nennen·

4 Generatorgas. Die Herstellung des Generatorgases (s. auch Kraftgas) ist im Wesen als eine unvollstandige Verbrennung von Kohlenstoff bzw als eine Reduktion von Kohlensäure durch überschüssigen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd anzusehen Gasarme bzw. -freie Brennstoffe, wie Koks oder Anthrazit, geben ein Gas aus etwa 25—30% Kohlenoxyd, einigen Prozent Kohlensaure, 65 —70% Stickstoff und geringen Mengen Sauerstoff Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, die in immer steigendem Maße zur Generatorgaserzeugung verwendet werden, ergeben Generatorgase, in denen der Gehalt an Kohlenoxyd und Stickstoff etwas geringer ist; dafur finden sich als weitere Bestandteile Methan, Wasserstoff, geringe Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe Der Heizwert des Generatorgases liegt meist zwischen 800 – 1700 *W. E.* fur 1 m^3, doch entstromt es dem Generator schon mit ziemlich hoher Temperatur Verwendung findet dieses Gas in ausgedehntestem Maße zu industriellen Heizungen, namentlich in der Glasfabrikation, den keramischen Industrien, in den metallurgischen Industrien, bei der Gasfabrikation (zur Beheizung der Retorten) und als Betriebsstoff fur Gaskraftmaschinen

5. Gichtgase. Als eine Art Generatorgas kann das Gichtgas (s. auch Kraftgas) der Eisenhochofen angesehen werden Die den Hochofen entweichenden Gase ent-

halten neben Stickstoff und Kohlensäure noch größere Mengen (10—20 %) Kohlenoxyd. Sie werden zum Teil direkt verbrannt und dienen zur Winderhitzung bei dem Hochofenbetrieb; die für diese Zwecke nicht verwendbaren Gasmengen werden nach einer Reinigung von dem darin enthaltenen Gichtstaub in Großgasmotoren als Treibstoff benutzt.

6. Wassergas Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gas, das durch Vergasung glühenden Kokses oder Anthrazits, seltener Steinkohle, durch Wasserdampf erhalten wird

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Nach dieser Formel besteht das Wassergas (s. auch Kraftgas) theoretisch aus gleichen Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff. Da dieser Vorgang sich nur bei hohen Temperaturen (über 1000°) vollzieht und die Vergasung unter Wärmebindung verläuft, muß der Vorgang periodisch abgelöst werden durch einen Wärme entwickelnden Prozeß. Dies geschieht entweder dadurch, daß die Wasserdampfzufuhr abgestellt wird und dafür Luft in den Brennstoff eingeblasen wird. Es findet dann ein der Generatorgasbildung analoger Vorgang statt; das dabei entstehende Generatorgas wird getrennt vom Wassergas aufgefangen. Eine andere Möglichkeit ist die, daß durch Einblasen von Luft unter Druck ein Teil des festen Brennstoffs vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird und die dabei entstehende große Wärmemenge zum Erhitzen des Brennstoffs vor dem Einblasen des Wasserdampfes dient. In diesem Fall wird kein Generatorgas neben dem Wassergas gewonnen. Neuerdings hat man mit Erfolg Verfahren zur ununterbrochenen Wassergaserzeugung ausgearbeitet, bei denen entweder die zur Wassergasreaktion erforderliche Wärme durch überhitzten Dampf eingebracht oder der Brennstoff in glühendem Zustande in den Reaktionsraum eingetragen wird. Wassergas ist wesentlich heizkräftiger als Generatorgas, der Heizwert liegt bei 2700—3000 *W.E.* Verwendung findet Wassergas außer als Zusatz zum Leuchtgas als Heizgas zur Erzielung sehr hoher Temperatur bei der Verarbeitung von Edelmetallen, zu Schweißungen u. s. w.

7 Mischgas, Dowsongas (s auch Kraftgas). Trennt man bei der Wassergasbereitung die beiden Phasen nicht· Heißblasen der Brennstoffmasse mittels Luft, wobei als Produkt Generatorgas gewonnen wird, und Gasen mittels Wasserdampfes, wobei das eigentliche Wassergas erhalten wird, so kann der Vorgang kontinuierlich gestaltet werden, indem gleichzeitig Luft und Wasserdampf eingeblasen werden, man erhalt dann ein Mischgas, das ungefähr zu 50 % aus Stickstoff besteht und dessen wertvolle Bestandteile 10--15 % Wasserstoff und 20—30 % Kohlenoxyd sind, außerdem enthält es einige Prozent Kohlensäure Der Heizwert liegt bei 1200 bis 1500 *W E.* Mischgas wird in geringerem Maße zu Heizzwecken, in der Hauptsache als Kraftgas zum Betreiben von Gasmotoren benutzt

8 Olgas, s d

9. Wasserstoff und Acetylen sollen hier nur der Vollständigkeit halber genannt werden, ihre Verwendung als Brennstoffe ist nur unbedeutend — in erster Linie zu Schweißzwecken —, so daß von einem Eingehen auf die Eigenschaften dieser Stoffe abgesehen werden kann und auf die Artikel Acetylen (Bd **I**, 141), Autogene Metallbearbeitung (Bd **II**, 1) und Wasserstoff verwiesen wird.

Brennstoffuntersuchung.

Wo der Brennstoff der unmittelbaren Warmeerzeugung dienen soll, wird in der Regel auf den Heizwert das Hauptgewicht zu legen sein, daneben aber konnen auch andere Momente von Bedeutung werden, wie Gehalt an Asche und ihre Zusammensetzung bei festen Brennstoffen, die Explosionssicherheit bei flussigen und gasformigen u. s. w. Sollen die Brennstoffe einer chemischen Umwandlung, z. B durch trockene Destillation, unterworfen werden, so wird die Beschaffenheit und Menge der Umwandlungsprodukte den Ausschlag geben müssen Die Untersuchung der Brennstoffe hat sich daher ihrem Verwendungszweck anzupassen, sie variiert ferner in den Methoden, je nachdem es sich um feste, flussige oder gasformige Stoffe handelt

Chemische Untersuchung der Brennstoffe.

A Feste Brennstoffe

Probenahme Die Vorbedingung für eine richtige Brennstoffanalyse ist selbstverständlich die Entnahme einer Probe, die der Zusammensetzung und dem Heizwert der zu untersuchenden gesamten Brennstoffmenge genau entspricht Die Probenahme bei Verdampfungsversuchen hat zu erfolgen nach den Vorschriften, die in den Normen für Leistungsversuche an Dampfkesseln und Dampfmaschinen, aufgestellt vom Verein Deutscher Ingenieure, dem Internationalen Verbande der Dampfkessel-Überwachungsvereine und dem Verein Deutscher Maschinenbau-Anstalten, gegeben sind Nach den gleichen Normen richtet man sich mit Vorteil auch bei sonstigen Probenahmen von Brennstoffen.

Norm 29 lautet folgendermaßen:

„Um eine richtige Durchschnittsprobe zu erlangen, kann man in folgender Weise verfahren von jeder Ladung (Karre, Korb od dgl) des zugeführten Brennstoffs wird eine Schaufel voll in ein mit einem Deckel versehenes Gefäß geworfen. Sofort nach Beendigung des Verdampfungsversuches wird der Inhalt des Gefäßes zerkleinert, gemischt, quadratisch ausgearbeitet und durch die beiden Diagonalen in 4 Tl geteilt, zwei einander gegenüberliegende Teile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert, gemischt und geteilt In dieser Weise wird fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 10 *kg* übrig bleibt, welche in gut verschlossenem Gefäß zur Untersuchung gebracht wird Außerdem ist während des Versuches eine Anzahl von Proben in luftdicht schließende Gefäße zu füllen (Feuchtigkeitsprobe).“

Die Gewinnung der eigentlichen Analysenprobe aus der in der angegebenen Weise entnommenen großen Probe erfolgt in derselben Weise, wie oben in den Normen für Verdampfungsversuche angegeben ist Bei der Zerkleinerung und Teilung der großen Probe ist vor allem darauf zu achten, daß diese Arbeiten auf einer festen, staub- und sandfreien Unterlage, am besten einem asphaltierten oder betonierten Boden, geschehen Auch hierbei ist mit der Zerkleinerung und Teilung fortzufahren, bis Einzelproben in Mengen von einigen Kilogramm übrigbleiben Zweckmäßig ist es, bei Abfüllung der eigentlichen Analysenproben 3 Gefäße zu füllen, deren eines zur Untersuchung eingesendet wird, deren anderes dem Lieferanten zur Verfügung gestellt wird und deren drittes für etwaige Streitfälle zur Anfertigung einer Schiedsanalyse aufbewahrt wird Als Gefäße für die Aufbewahrung der Probe kommen in erster Linie Blechbüchsen in Frage, deren Deckel entweder verlötet werden oder mit Isolierband verschlossen sind. Größere Glasbüchsen mit Patentverschluß sind ebenfalls anwendbar, sind aber meistens nicht in einer Größe vorhanden, um mehrere Kilogramm schwere Proben aufzunehmen Feste Holzkisten sind nur dann zulässig, wenn es sich um vollständig trockene Brennstoffe, wie z B Briketts, handelt, unter keinen Umständen zulässig sind Säcke, Pappkartons oder ähnliche wenig dichte Behälter

Bestimmung der groben Feuchtigkeit Die zur Untersuchung eingehenden Brennstoffproben müssen, ehe sie zur Analyse gemahlen werden können, erst lufttrocken gemacht werden Die genau gewogene Probe wird an einem staubfreien, sicheren Ort auf einer Horde ausbreitet und so lange, meist 1—4 Tage, liegen gelassen, bis äußerlich Feuchtigkeit nicht mehr erkennbar ist Die auf diese Weise lufttrocken gewordene Probe wird zurückgewogen. Der beobachtete Gewichtsverlust, ausgedrückt in Prozenten, wird als grobe Feuchtigkeit angegeben

Zerkleinern der Probe. Die lufttrockenen Proben müssen dann auf das feinste gemahlen werden Es eignen sich besonders zu diesem Zweck langsam laufende Kugelmühlen, deren Gehäuse völlig dicht verschließbar ist.

Untersuchungsmethoden der festen Brennstoffe

Allgemeines Die Untersuchung der Brennstoffe kann je nach dem beabsichtigten Zweck einen verschieden großen Umfang haben In manchen Fällen genügt die Feststellung des Heizwertes Meist wird außerdem aber noch die Ermittlung des Wasser- und Aschegehalts erwünscht sein In anderen Fällen ist eine vollständige Analyse erforderlich, bei der die Elementarzusammensetzung, ferner die Koksausbeute und der Gehalt an flüchtigen brennbaren Anteilen zu bestimmen ist

Bestimmung des Wassergehaltes Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt in der Weise, daß man ungefähr 1 *g* des feingemahlenen Brennstoffs in Wägegläsern abwägt und 2^h im Trockenschrank bei 105—110° trocknet, während welcher Zeit man durch den Trockenschrank einen langsamen Strom reiner Kohlensäure leitet Nach Beendigung des Trocknens läßt man die geschlossenen Wägegläser im Exsiccator erkalten und bringt sie zur Wägung Einwandfreier ist die Methode, nach der man die Probe mit Xylol destilliert Das Wasser des Brennstoffs geht mit Xylol über und wird, da es sich leicht vom Xylol scheidet, gemessen

Bestimmung des Aschegehaltes Hierfür sind verschiedene Verfahren üblich Als zweckmäßigstes Verfahren kann die Bestimmung im WIESNEGGschen Veraschungsofen (Abb 257) bezeichnet werden, der auch elektrisch geheizt werden kann Je 1 *g* Kohle wird in flachen rechteckigen Platinschiffchen oder Quarzschälchen genau abgewogen und im Veraschungsofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht

Elementaranalyse. Diese erfolgt in der Weise, wie sie für die Elementaranalyse organischer Verbindungen üblich ist. Als Verbrennungsofen wird noch häufig der LIEBIGsche Ofen in seinen neueren Modifikationen benutzt, sehr gut bewährt hat sich die Benutzung des Verbrennungsofens nach DENNSTEDT Ist elektrischer Anschluß vorhanden, so ist der DENNSTEDT-Ofen mit elektrischer Heizung besonders zu empfehlen

Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Der Stickstoff der Brennstoffe spielt meist nur eine untergeordnete Rolle, so daß von seiner Bestimmung in der Mehrzahl der Fälle abgesehen werden kann Ist die Stickstoffbestimmung erforderlich, so geschieht sie entweder nach der KJELDAHLschen Methode in der GUNNINGschen Modifikation oder nach der Methode von DUMAS Letztere ist

zuverlassiger, wenn sie auch großere Anforderungen an Apparatur und Arbeit stellt. Fur erstere zerstort man 0,5–1 *g* feinst gemahlene Kohle mit etwa 20 *cm*³ *konz.* Schwefelsaure unter Hinzufugen von 10–20 *g* Kaliumsulfat und einem Tropfen metallischen Quecksilbers.

Schwefelbestimmung Bei Bestimmung des Schwefelgehaltes der Brennstoffe kann es sich um zweierlei handeln entweder ist der Gesamtschwefel zu ermitteln oder nur der sog verbrennliche Schwefel Die Kenntnis des Gehaltes an verbrennlichem Schwefel ist für die Praxis wertvoller Denn die Belastigung der Nachbarschaft durch Gehalt der Rauchgase an schwefliger Saure und die etwaige Korrosion der Metallteile, die mit den Rauchgasen in Beruhrung kommen, wird doch nur durch den bei der Verbrennung in Form von schwefliger Saure in Freiheit gesetzten Schwefel verursacht. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in den Kohlen bedient man sich zumeist der Methode von ESCHKA. Man mischt eine genau gewogene Menge (0,5 *g*) fein gepulverter Kohle mit der 1½-fachen Menge eines Gemisches von 1 Tl wasserfreier Soda und 2 Tl gebrannter Magnesia und erhitzt im Platintiegel in bekannter Weise.

Abb. 257. Veraschungsofen nach WIESNEGG.

Eine schneller zum Ziele fuhrende Methode ist von SUNDSTROM angegeben worden (*Journ. Amer. chem. Soc* 25, 184). 0,2–0,25 *g* fein gepulverter Kohle werden im Nickeltiegel mit der ungefahr 18fachen Menge trockenen Natriumsuperoxyds gemischt. Der Tiegel wird mit einem durchlochten Deckel bedeckt und zwecks Maßigung der Reaktion zu etwa ⅔ seiner Hohe auf einem Drahtdreieck in kaltes Wasser gestellt. Die Zundung erfolgt mit einem gluhenden Eisendraht durch das Loch des Deckels

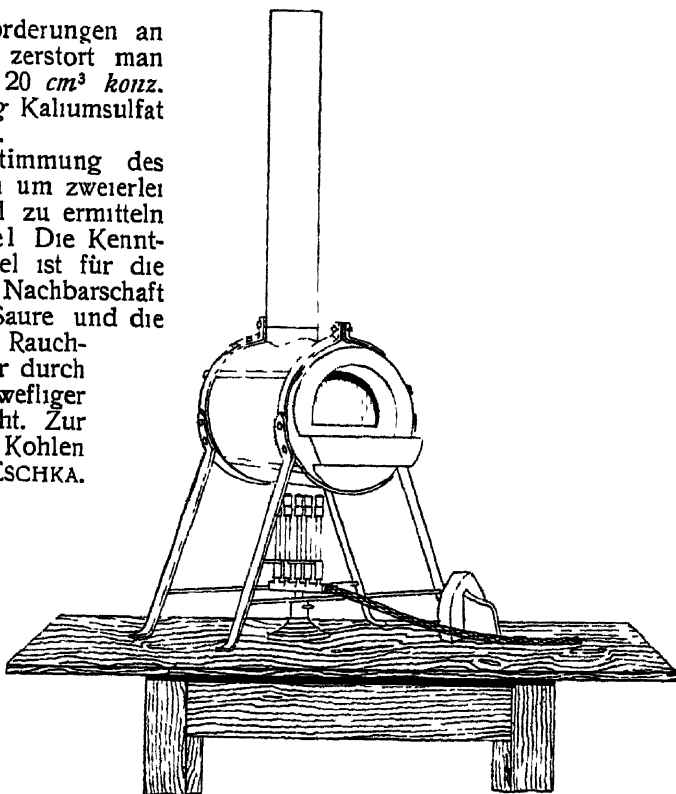
Empfehlenswert ist auch eine Methode von BRUNCK (*Ztschr. angew Chem* **18**, 1360 [1905]), die darin besteht, daß man die Kohle mit Natriumcarbonat bei Gegenwart von Kobaltoxyd im Sauerstoffstrom verbrennt Man mischt ungefahr 0,2–0,3 *g* Kohle in einem Porzellanverbrennungsschiffchen mit der doppelten bis 3fachen Menge eines Gemisches aus 2 Tl. fein gepulvertem Kobaltoxyd und 1 Tl wasserfreiem Natriumcarbonat Die Verbrennung bewerkstelligt man in einem etwa 30 *cm* langen Verbrennungsrohr in einem maßig schnellen Sauerstoffstrom

Fur Ermittlung des verbrennbaren Schwefels kann die von LANGBEIN (*Ztschr. angew Chem.* **13**, 1227 [1900]) angegebene Methode benutzt werden, die darin besteht, daß man bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung die in der Bombe gebildete Menge Schwefelsaure titrimetrisch bestimmt (s weiter unten), oder die von GRAEFE (*Ztschr angew. Chem* **17**, 616 [1904]) angegebene Methode, die darin besteht, daß die Kohle in einer mit Sauerstoff gefullten Glasflasche von etwa 5 *l* Inhalt verbrannt, die entstandene schweflige Saure durch Natriumsuperoxydlosung oxydiert und in der erhaltenen Losung die Schwefelsaure als Bariumsulfat bestimmt wird.

Weitere Bestimmungen machen sich nur ausnahmsweise notwendig Als solche konnen in Frage kommen Bestimmung des Phosphorsauregehaltes oder Bestimmung einzelner Aschebestandteile Derartige Bestimmungen erfolgen naturlich in der fur die betreffenden Stoffe ublichen Weise, generelle Vorschriften lassen sich hierfur nicht geben

Analysenberechnung Samtliche Bestimmungen, wie sie vorstehend geschildert worden sind, sind an lufttrockener Kohle durchgefuhrt worden, enthielt die Kohle in dem Zustande, wie sie zur Untersuchung eingeliefert wurde, grobe Feuchtigkeit, so mussen samtliche erhaltenen Werte auf die Kohle im ursprunglichen Zustand umgerechnet werden

Bestimmung des Gas- und Koksgehaltes Eine fur die Beurteilung der Kohlen sehr wichtige Bestimmung ist die sog Koksprobe, die darin besteht, daß man eine gewogene Menge Kohle unter Luftabschluß erhitzt, solange noch gasformige Bestandteile entweichen Die Menge dieser entwichenen gasformigen Bestandteile sowie die Menge und Form des im Tiegel zuruckbleibenden Kokses sind fur die Klassifikation und Charakteristik der Kohlen von großer Bedeutung Es sei nach dieser Richtung hin auf die Ausfuhrungen unter Steinkohlen (s S 634) verwiesen. Fur die Ausfuhrung der Koksprobe kommen wiederum verschiedene Methoden in Frage, von denen die von MUCK sowie die sog Bochumer Blahprobe in Deutschland am meisten gebrauchlich sind

Man erhitzt 1 *g* der fein gepulverten Kohle in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 *cm* hohen, vorher gewogenen Platintiegel bei fest angelegtem Deckel mittels einer nicht unter 18 *cm* hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, laßt erkalten und wagt Nach Beobachtungen von CONSTAM und ROUGEOT (*Ztschr angew Chem* **17**, 738 [1904]) genugen diese Angaben zur Erzielung ubereinstimmender Resultate nicht; von ziemlichem Einfluß auf die Hohe der erzielten Koksmenge ist die Große des Tiegels insofern, als bei kleineren Tiegeln bis zu 2 und 3% mehr Koks gefunden wird als in Tiegeln mit großerem Boden, eine Beobachtung, die Berichterstatter bestatigen kann. Es ist daher zweckmaßig, Platintiegel zu wahlen, bei denen der Tiegelboden mindestens

einen Durchmesser von 24 *mm* besitzt Besser ubereinstimmende Resultate gibt die sog Bochumer Blahprobe, die im Grunde genommen nur eine Modifikation der MUCKschen Tiegelprobe darstellt Nach dieser Methode soll der Abstand zwischen Brennermundung und Tiegelboden 6–9 *cm* betragen Der Tiegel ist mit einem Deckel versehen, der in der Mitte eine etwa 2 *mm* im Durchmesser betragende Offnung besitzt Die Berechnung aus den Ergebnissen der Koksprobe stellt sich, wie folgt Der Gewichtsverlust, den die Kohlenprobe im Tiegel erfahrt, setzt sich zusammen aus dem Gewicht des durch die Erhitzung ausgetriebenen Wassers und dem Gewicht des dabei aus der Kohle entwickelten Gases Indem man den Gesamtgewichtsverlust in Prozenten berechnet und dann davon die Menge des in der Kohle enthaltenen hygroskopischen Wassers abzieht, erhalt man den Gehalt der Kohle an fluchtigen brennbaren Bestandteilen in Prozenten. Der im Tiegel verbleibende Ruckstand, der Koks, setzt sich zusammen aus der Asche der Kohle und dem sog fixen Kohlenstoff Außer auf die Menge des zuruckbleibenden Kokses ist auf die Form Rucksicht zu nehmen Der Koks kann entweder ein lockeres schwarzes Pulver bilden, oder einen zusammenhangenden Kokskuchen. Sandige Kokse geben die Braunkohlen, die gasarmen mageren Steinkohlen und die Anthrazite. Außerdem gibt es aber auch gasreiche Steinkohlen (meist minderwertiger Art), die sandigen Koks liefern Zusammenhangende Kokskuchen konnen entweder aus einer gesinterten Masse oder aus einer geschmolzenen Masse bestehen Bei gesintertem Koks ist die Farbe schwarz, die einzelnen Koksteilchen sind miteinander nur verfrittet Geschmolzener Koks, der sich durch grauschwarze bis silbergraue Farbe auszeichnet, zeigt verschiedene Grade der Aufblahung

B *Flussige Brennstoffe.*

Als wichtigste Bestimmungen außer den erwahnten Heizwertermittlungsmethoden sind zu nennen · 1. Ermittlung des *spez. Gew*, 2 die Siedeanalyse

Die Bestimmung des *spez Gew* kann auf verschiedene Weise erfolgen, bei Erdol und den daraus gewonnenen Destillaten geschieht dies am bequemsten mit den amtlich geeichten Mineralolaraometern Die Bestimmung erfolgt bei 15°, bezogen werden die Werte auf Wasser von 4° als Einheit Andere Methoden zur Bestimmung der *spez. Gew* sind diejenigen mittels MOHR-WESTPHALscher Wage oder mittels Pyknometers, deren Handhabung als bekannt vorausgesetzt werden kann

Die Hohe des *spez. Gew* ist wichtig bei Unterscheidung der Benzine in Schwer- und Leichtbenzine, bei Benzolen kann unnormal hohes *spez. Gew* auf großeren Gehalt an Schwefelkohlenstoff hindeuten u. s. w Bezuglich der normalen Werte bei den einzelnen Brennstoffen sei auf die Angaben, welche auf S. 637 ff gemacht wurden, hingewiesen

Von besonderer Bedeutung fur die Beurteilung einer Anzahl wichtiger Brennstoffe ist die Siedeanalyse Zur Durchfuhrung dienen verschiedene Apparate, je nach der Natur der zu untersuchenden Flussigkeiten Fur Erdol und die daraus erhaltenen Produkte, also vor allem die Benzine, dient der ENGLER-UBBELOHDEsche Apparat (Abb. 258) In einem ENGLERschen Kolben *e* werden 100 cm^3 Brennstoff durch einen gut regulierbaren Brenner, dessen Anordnung aus Abb. 258 (links) ersichtlich ist, zum Sieden erhitzt, so daß vom Kuhler in 1′ etwa 5 cm^3 Destillat in die graduierten Vorlagen tropfen Zur leichten Kontrolle der Destillationsgeschwindigkeit ist am Kuhler ein Sekundenpendel *c* angebracht, in 1″ mussen 2 Tropfen Destillat abtropfen Besonders wichtig ist bei der Destillation der Benzine, festzustellen, welche Menge bis 100° ubergeht und wo die oberste Siedegrenze liegt Als Siedebeginn wird die Temperatur bezeichnet, bei der der erste Tropfen vom Kuhlerende in die Vorlage fallt

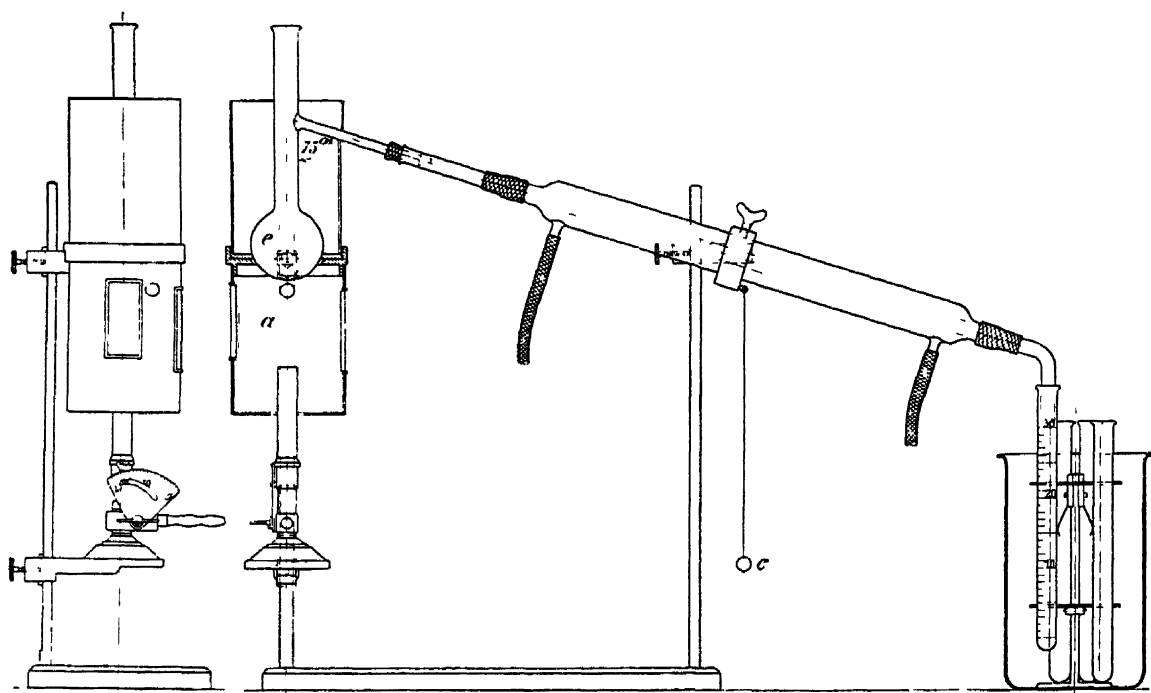



Abb 258 Destillierapparat nach ENGLER-UBBELOHDE

Zur Destillation von Benzol wird der durch Abb 112 und 113 in Bd **II**, 265, wiedergegebene Apparat benutzt, der Siedeversuch wird ebenso geleitet wie bei der Destillation des Benzins Der Benzol-Destillierapparat findet weiter Verwendung zur Siedeanalyse von Teerol, nur darf hierbei keine Wasserkuhlung benutzt werden Die Destillation wird bis zu 300° Hochstsiedetemperatur getrieben.

Neben diesen allgemeinen Untersuchungsmethoden kommen noch einige spezielle in Frage, wie z B:

Bestimmung des Schmutzgehaltes in dunkelgefarbten Olen, Heizolen, Teerolen u s. w. Eine gewogene Menge des Oles (5–10 *g*) wird in Benzol, Benzin oder Xylol (bei Teerolen) gelöst, durch ein gewogenes Filter filtriert Nach volligem Auswaschen mit dem Losungsmittel wird das Filter wieder bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen

Aschegehalt. Eine gewogene Menge Ol wird im gewogenen Platin- oder Porzellantiegel sehr vorsichtig verbrannt Nach dem volligen Verbrennen wird bis zur Gewichtskonstanz gegluht

Raffinationsgrad. Bei Benzolen und Benzinen, die in Motoren zur Verwendung kommen sollen, ist ein guter Raffinationsgrad erwunscht. Die Feststellung geschieht durch Schutteln gleicher Raumteile Benzin oder Benzol mit reiner *konz* Schwefelsaure Bei Benzin soll die Saure gar nicht oder nur schwach gelb gefarbt werden, bei Benzol ist meist eine etwas starkere Gelbfarbung zu beobachten, die Farbung der Saure darf aber keinesfalls braun oder schwarz sein

Abb. 259.
Calorimeter nach FISCHER

Die Bestimmung des Flammpunktes kommt bei der Untersuchung der als Brennstoffe verwendeten Flussigkeiten verhaltnismaßig selten vor, regelmaßig wird er bei Untersuchung des Leuchtpetroleums und der zu Schmierolen bestimmten Mineralole ermittelt Als Flammpunkt gilt die Temperatur, bei der die Flussigkeit so viel Dampf an der Oberflache in die Luft entweichen laßt, daß ein der Oberflache genahertes Zundflammchen eine schnell erloschende Flamme an der Oberflache entzundet Es kommen hierfur hauptsachlich in Betracht der ABEL-Apparat, der zur Bestimmung niedrig entflammender Flussigkeiten benutzt und unter Erdol ausfuhrlich beschrieben wird Die Apparate von PENSKY-MARTENS mit geschlossenem Erhitzungsgefaß und MARCUSSON mit offenem Tiegel werden zur Flammpunktbestimmung bei Flussigkeiten benutzt, deren Flammpunkt uber 80° liegt Diese Apparate sind im Artikel Schmiermittel ausfuhrlich beschrieben

C Gasformige Brennstoffe

Die Untersuchung der gasformigen Brennstoffe auf ihre Zusammensetzung erfolgt nach den gasometrischen Methoden

Heizwertbestimmung.

Die wichtigste, weil in erster Linie wertbestimmende Eigenschaft der Brennstoffe ist der Heizwert, d. h die Warmemenge, welche 1 *kg* beim Verbrennen in der Feuerungsanlage zu entwickeln imstande ist Die Bestimmung des Heizwertes geschieht ausschließlich auf calorimetrischem Wege, die Berechnung des Heizwertes aus der Zusammensetzung der Brennstoffe kann nur einen orientierenden Wert haben

A Calorimeter fur feste (und flussige) Brennstoffe

Wenn man unter Calorimetern allgemein Apparate versteht, die zur Messung von Warmemengen dienen, die bei irgend welchen Vorgangen physikalischer oder chemischer Natur auftreten, so sollen im nachstehenden nur Calorimeter behandelt werden, welche zur Ermittlung von Verbrennungswarmen bestimmt sind

Die Verbrennung der zu untersuchenden Stoffe kann auf verschiedene Weise bewirkt werden

1 Der Stoff wird in einem Sauerstoffstrom von gewohnlichem Druck verbrannt Die Verbrennungsgase werden durch das Calorimeterwasser geleitet und geben an dieses die entwickelte Warmemenge ab Aus der Temperaturerhohung des Wassers berechnet sich die Verbrennungswarme Der erhaltene Wert ist die Verbrennungswarme bei konstantem Druck

2 Der Stoff wird in geschlossenem Gefaß (calorimetrische Bombe) in Sauerstoff unter Druck verbrannt Die Bombe steht in Wasser, an das sie die entwickelte Warme abgibt, der erhaltene Wert ist die Verbrennungswarme bei konstantem Volumen

3 Der Stoff wird mit Sauerstoff abgebenden Verbindungen, in erster Linie Kaliumchlorat oder Natriumsuperoxyd, gemischt und dann zur Zundung gebracht Der ganze Vorgang kann sich entweder bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck vollziehen

1 Die Bestimmung der Verbrennungswarme bei konstantem Druck wird beispielsweise mit dem Calorimeter von FAVRE und SILBERMANN ausgefuhrt, oder mit dem Calorimeter nach F FISCHER (Abb 259), das auch z. Z noch hie und da Verwendung zu diesem Zweck findet

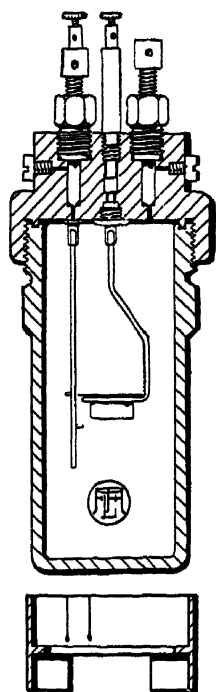
Das FISCHERsche Calorimeter besteht aus einem aus Silber oder vernickeltem Kupfer hergestellten Behalter, welcher durch 3 Fuße *f* auf dem Boden des Calorimetergefaßes *B* festgehalten wird In den Rohrfortsatz des Deckels *d* ist ein Rohr *e* gesteckt, das nach unten tellerformig erweitert ist

und den aus Platinblech oder Nickel hergestellten zylindrischen Behalter *p* tragt Die ringformige Platte *l* tragt den Korb *s*, der die Probe aufnimmt Die Offnung des Behalters *p* ist mit einem Platinsieb *c* bedeckt, und unter ihm wird die tellerformige Platte *v* gehalten. Der durch *a* zugefuhrte Sauerstoff druckt die durch Verbrennen der Substanz in Korb *s* entstehenden Gase nach unten durch das Sieb *c* gegen die Schale *v*. Die Gase selbst ziehen dann durch das Rohr *i* und den Behalter *c* durch Rohr *g* und Aufsatz *b* nach außen Der Deckel *n* besteht aus 2 Halften und tragt die Fuhrungen fur die Ruhrvorrichtungen *r m* und das Thermometer *t* Der Zwischenraum zwischen *B* und *D* ist mit trockenen Federdaunen lose gefullt Die Zundung geschieht in bekannter Weise durch Einwerfen eines etwa 1,5 *mg* schweren Kohlensplitters, wofur 12 *Cal* abzuziehen sind In neuester Zeit werden die Apparate auch mit elektrischer Zundung ausgestattet Über nahere Details vgl. *Ztschr. angew. Chem* **5**, 542 [1892], **7**, 19 [1894], **14**, 444 [1901]

Zu einer Benutzung dieses Calorimeters kann wegen geringer Zuverlassigkeit der damit erzielten Ergebnisse nicht geraten werden

2 **Die Bestimmung der Verbrennungswarme bei konstantem Volumen,** die z Z die fast ausschließlich verwendete Methode zur Bestimmung der Verbrennungswarme fester Stoffe, vor allem der Brennstoffe, ist, bedient sich der calorimetrischen Bombe als Verbrennungsgefaß Zuerst ist diese Methode von ANDREWS (1848) angewendet worden, ihre große Bedeutung hat sie aber erst in der Form erlangt, die ihr BERTHELOT (*Ann. chim.* [5] **23**, 160 [1881]) gegeben und die dann durch eine Reihe weiterer Forscher vielseitige Ausgestaltung und Verbesserung erfahren hat.

Abb 260 Calorimetrische Bombe nach W. A ROTH von F. HUGERSHOFF, G M. B H, Leipzig

Der wesentlichste Teil der Apparatur ist die calorimetrische Bombe, ein starkwandiges, gasdicht verschraubbares Gefaß, in dem der Stoff, dessen Verbrennungswarme bestimmt werden soll, bei Gegenwart von Sauerstoff unter 25 *Atm* Druck verbrannt wird Die Zundung erfolgt auf elektrischem Wege, zu diesem Zweck muß die Verschraubung des Gefaßes außer von der Zuleitung fur den Sauerstoff noch von Stromzufuhrungsdrahten durchbrochen sein Die BERTHELOTsche Bombe war aus Gußstahl gefertigt und mit Platin gefuttert. Der hohe Preis dieser Ausfutterung (1300 *g*) war ein großes Hindernis fur ihre Verbreitung Deswegen hat MAHLER das Innere der von ihm konstruierten Bombe mit einer Schicht von saurefestem Email uberzogen. Wiewohl dieses Emailfutter gegen die Einflusse der bei der Verbrennung gebildeten Schwefel- und Salpetersaure sehr widerstandsfahig ist, so hat es doch den Nachteil, daß aus dem Verbrennungsschalchen herausspritzende gluhende Teilchen das Email beschadigen und den Metallkorper freilegen, der dann der Saureeinwirkung ausgesetzt ist Es war daher ein guter Gedanke von W A ROTH, die Bombe aus dem KRUPPschen V2A-Stahl herzustellen Diese neue Bombe, die von FRANZ HUGERSHOFF, G M B H, Leipzig, hergestellt wird (Abb 260), besteht aus dem Unterteil und dem Deckel Wahrend der Unterteil aus V2A-Stahl hergestellt ist, besteht der Deckel aus dem etwas weicheren V1M-Stahl Der Deckel ist 3mal durchbohrt Zwei der Bohrungen dienen der Zuleitung des zum Zunden dienenden elektrischen Stromes Das Material dieser Bombe ist gegen Wasser und Salpetersaure ganz unempfindlich und leistet auch dem Angriff der Schwefelsaure weitgehenden Widerstand Wiewohl der Stahl gegen Halogene und Halogenwasserstoffsaure empfindlich ist, so konnte dennoch beim Verbrennen von Kohle, die durch kochsalzhaltige Tageswasser stark verunreinigt war, ein Angriff nicht festgestellt werden

Von anderen Bombenkonstruktionen seien noch die von LANGBEIN, KROEKER sowie von BUNTE-EITNER namentlich erwahnt, die sich von den fruher genannten und untereinander nur durch konstruktive Einzelheiten unterscheiden

Zur vollstandigen Apparatur fur die Bestimmung der Verbrennungswarme gehoren außer der calorimetrischen Bombe noch folgende Teile

Das Calorimetergefaß Dieses nimmt außer der Bombe eine bestimmte Wassermenge auf, welche durch die bei der Verbrennung in der Bombe entwickelte Warme mit erhitzt wird Um die Einflusse der Warmestrahlung auf den Inhalt des Gefaßes moglichst auszuschalten, fertigt man es aus gut vernickeltem Messingblech oder aus poliertem Nickelblech an Zum Schutz gegen Temperaturbeeinflussung von außen wird das Calorimetergefaß auf einem Untersatz von Hartgummi od dgl in ein weiteres Messinggefaß gestellt, das seinerseits wiederum isoliert in einem großen doppelwandigen Metallgefaß steht, das meist mit Wasser gefullt ist, ofters auch nur Luft enthalt und bisweilen noch mit einer Filzschicht umkleidet ist. Eine Ruhrvorrichtung sorgt fur gute Mischung des Wassers im Calorimetergefaß

Ein sehr wesentlicher Bestandteil der Apparatur ist das Thermometer Am meisten zu empfehlen sind BECKMANNsche Thermometer mit $^1/_{100}{}^0$-Teilung Die Ablesung hat auf $^1/_{1000}{}^0$ zu geschehen.

Zur elektrischen Zundung benutzt man 2 oder 3 hintereinander geschaltete Akkumulatorenzellen, bequemer ist es, die Lichtleitung unter Einschalten eines Gluhlampenwiderstandes von 3 oder 4 Gluhlampen anzuwenden

Wasserwertbestimmung des Calorimeters nebst Bombe Die bei der Verbrennung der zu untersuchenden Substanz in der Bombe in Freiheit gesetzte Warmemenge erwarmt nicht nur das Calorimeterwasser, sondern auch die Bombe, das Thermometer, den Ruhrer, das Calorimetergefaß Durch besondere Versuche wird die Wasseraquivalenz der Apparatur, der sog. Wasserwert, bestimmt

Die Wasserwertberechnung geschieht nach der Formel

$$W = \frac{v}{t} - w$$

In dieser Formel bedeutet v = die gesamte beim Versuch entwickelte Warmemenge, also Verbrennungswarme der verbrannten Substanz, Zundungswarme und ev. Bildungswärme von Salpetersaure; t = Temperaturerhohung des Calorimeterwassers, naturlich unter Einrechnung gewisser Korrekturen fur Warmeein- und -ausstrahlung; w = Gewicht des Calorimeterwassers in g

Es sei z. B verbrannt worden

1,0050 *g* Rohrzucker	=	3977 *Cal*
0,020 *g* Eisen als Zunddraht	=	32 „

Gesamtwärme $v = 4009$ *Cal*, $t = 1{,}953^0$, w 1700 *g*, $W = \frac{4009}{1{,}953} - 1700 = 352{,}8\,g$

Der Wasserwert muß naturlich das Ergebnis einer großeren Zahl von Versuchen sein, bei denen mindestens 2 oder 3 verschiedene Stoffe in der Bombe verbrannt werden, da von der Zuverlassigkeit dieses Wertes der Genauigkeitsgrad aller mit der Bombe ausgefuhrten Bestimmungen abhangt Zweckmaßig ist es, die Wassermenge im Calorimeter so zu bemessen, daß diese Menge plus Wasserwert eine runde Zahl ergibt, ist also der Wasserwert zu 352,8 *g* bestimmt, so würde die Wassermenge im Calorimetergefaß auf 2147,2 *g* zu bemessen sein Die gesamte Apparatur verhalt sich dann so, als ob 2147,2 + 352,8 = 2500 *g* Wasser vorhanden waren Jeder Grad Temperatursteigerung entspricht demnach einer Warmeentwicklung in der Bombe von 2500 *Cal*

Ist der Wasserwert der Apparatur ermittelt, so steht ihrer Benutzung zur Bestimmung von Verbrennungswarmen nichts mehr im Wege, die dabei zu beobachtende Methodik mag nachstehend kurz geschildert werden.

Soweit es sich um feste Stoffe handelt, ist es vielfach ublich, ungefähr 1 *g* der Substanz durch eine Pastillenpresse zu einer Pastille zu formen, deren Gewicht nach der Formung genau zu ermitteln ist. Die Pastille wird in ein Platin- oder Porzellanschalchen eingesetzt, dieses an dem dazu bestimmten Trager am Bombenkopf befestigt und darauf die Zundvorrichtung (Platin-, Eisendraht oder ein Baumwollfaden) angebracht

Abb 261
Sauerstoff-Uberfullapparat

Der Verschlußkopf wird auf die Bombe aufgeschraubt und mittels Schraubenschlussels gasdicht angezogen Die Fullung mit Sauerstoff unter 25 *Atm* Druck wird durch Anschluß an eine Sauerstoffflasche bewirkt, der Druck hierbei an einem dazwischengeschalteten Manometer abgelesen. Nach der entsprechenden Fullung wird die Bombe in das mit einer gewogenen Wassermenge beschickte Calorimetergefaß eingesetzt, so daß nur die Polklemmen herausragen Nach Befestigung des Ruhrers und des Thermometers wird abgewartet, bis sich die Temperatur im ganzen System ausgeglichen hat, und sodann gezundet Der Temperaturanstieg wird abgelesen und mit Hilfe dieser Zahl, die noch verschiedene Korrekturen erfahrt, die in der Bombe entwickelte Warmemenge berechnet Betrug beispielsweise die korrigierte Temperatursteigerung 3,106⁰ und Wassergewicht plus Wasserwert der Apparatur 2500 *g*, so beträgt die Warmeentwicklung $3{,}106 \times 2500 = 7765$ *Cal*

Von diesem Wert ist die durch die Zundung entwickelte Warmemenge abzuziehen. Wird nur Platindraht als Zundmittel verwendet, so handelt es sich nur um kleine Warmemengen, meist weniger als 10 *Cal*, wird Eisendraht zur Zundung benutzt, so muß das Gewicht des Drahtes bestimmt werden. Fur je 0,01 *g* Draht betragt die Korrektur 16 *Cal*

In der Bombe wird das bei der Verbrennung gebildete Wasser in tropfbar flussiger Form erhalten Auf diesen Zustand beziehen sich die als Verbrennungswarme angegebenen Werte Fur die Bewertung der Brennstoffe ist dieser Wert in Heizwert umzurechnen, d h den Wert, der die Warmeentwicklung bei der Verbrennung, bezogen auf dampfformiges Verbrennungswasser, angibt Der Heizwert ist demnach gleich der Verbrennungswarme, vermindert um die Verdampfungswarme des Verbrennungswassers Die Heizwertbestimmung macht daher die Bestimmung der Verbrennungswassermenge notwendig Am besten geschieht dies, indem man eine gewogene Menge Brennstoff nach den Methoden der Elementaranalyse verbrennt und die erhaltene Wassermenge auf 1 *g* Brennstoff umrechnet Als Verdampfungswarme werden 600 *Cal* fur 1 *g* Wasser in Rechnung gesetzt

Wurde z B in der Bombe eine Verbrennungswarme von 7260 *Cal* gefunden und bei der Elementaranalyse eine Verbrennungswassermenge von 0,4540 *g* fur 1 *g* Kohle erhalten, so ist der Heizwert der Kohle $7160 - 0{,}454 \times 600 = 6888$ *Cal* oder, da der Heizwert stets auf 1 *kg* Brennstoff bezogen wird, 6888 *W E.*

Die calorimetrische Bombe laßt sich auch sehr gut zur Bestimmung der Verbrennungswarme von Flussigkeiten verwenden Schwer verdampfbare Flussigkeiten, z B Paraffinole, Heizole u dgl, konnen ohne weiteres im Platinschiffchen abgewogen und ebenso wie feste Korper zur Zundung gebracht werden Leicht siedende Flussigkeiten, Benzin, Alkohol u s w, werden in Gelatinekapseln — die Verbrennungswarme der Gelatine muß naturlich besonders bestimmt werden — abgewogen, um die dann der Zunddraht herumgelegt wird Noch zweckmaßiger ist es, die

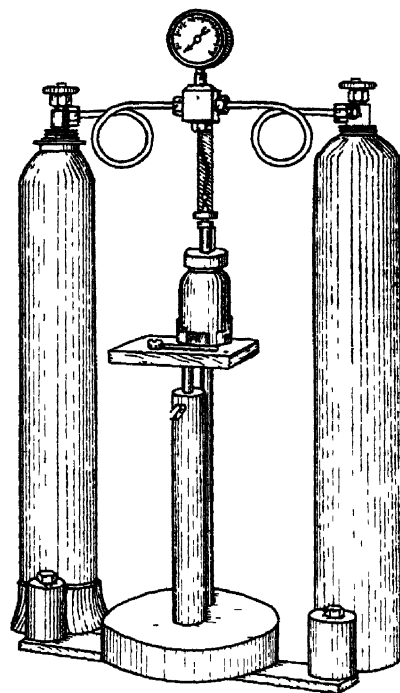
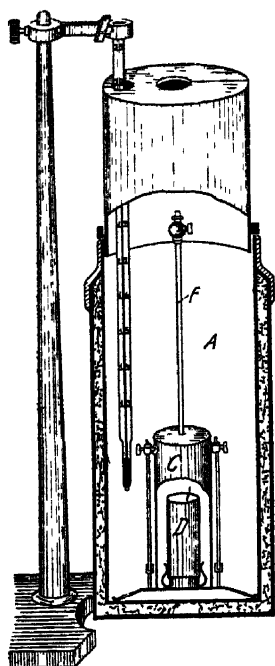



Abb 262 STOHMANNS Calorimeter

Flussigkeit in dunnwandigen Glaskugeln abzuwagen, durch die der Zunddraht mittels zweier capillarer Ansatze hindurchgezogen ist Der eine Ansatz ist zugeschmolzen, der andere bleibt offen In diesem Falle kommt naturlich eine Korrektur fur Verbrennungswarme des Abwagegefaßes in Wegfall.

3. Die Bestimmung der Verbrennnngswarme unter Benutzung sauerstoffabgebender Stoffe. Diese namentlich von STOHMANN in brauchbare Form gebrachte Methode besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz mit einem Uberschuß an Kaliumchlorat und etwas Braunstein gemischt und in einem Platingefäß *D*, das unter eine Blechglocke *C* (Abb 262) gestellt wird, mittels Zundfadens zur Verbrennung gebracht wird Die Glocke wird, nachdem der Zundfaden entzundet ist, schnell ins Calorimeter *A* gebracht Nach Beendigung der Verbrennung wird dem Calorimeterwasser Eintritt in den Verbrennungsraum gewahrt (durch Offnen des Hahnes *F* an der Blechglocke), um das aus dem Chlorat entstandene Chlorkalium ganz oder teilweise zur Losung zu bringen. Die Berechnung der Verbrennungswarme ist sehr kompliziert, da eine große Zahl von Korrekturen, teils positive, teils negative, anzubringen sind.

In neuerer Zeit hat PARR (*Ztschr angew Chem.* **14**, 793 [1901]) bei Konstruktion seines Calorimeters auf das Prinzip der Verbrennung unter Benutzung sauerstoffabgebender Stoffe zuruckgegriffen Als solcher Stoff dient ihm ein Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natriumpersulfat. Auch bei diesem Verfahren mussen verschiedene Korrekturen bei der zunachst ermittelten Temperaturerhohung angebracht werden, was die Zuverlassigkeit dieser Methode sehr herabsetzt Diese Bestimmungsmethoden haben deshalb auch keine große Verbreitung gefunden

B. Calorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswarme von Gasen und Flussigkeiten.

Auch bei diesen Vorrichtungen wird die bei der Verbrennung einer gemessenen oder (bei Flüssigkeiten) gewogenen Menge des Brennstoffs entwickelte Warme auf Wasser ubertragen und die Menge des letzteren sowie die Temperaturerhohung festgestellt. Fur Ermittlung der Verbrennungswarme von Industriegasen hat das von JUNKERS konstruierte Calorimeter weiteste Verbreitung gefunden

Dieses besteht, wie die nebenstehende Abb 263 zeigt, aus einem Verbrennungsraum *1* In diesen ragt der Bunsenbrenner *2* hinein, in dem das zu untersuchende Gas zur Verbrennung gelangt Die Verbrennungsgase durchstreichen das Calorimeter in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung und treten durch den Stutzen *6*, in den das Thermometer *5* ragt, ins Freie Der Verbrennungsraum ist von einem wasserdurchstromten Mantel zur Aufnahme der Verbrennungswarme umgeben Der Wasseranschluß erfolgt bei *11*, die Zuflußmenge wird durch den Hahn *17* mit der Skala *18* genau reguliert Nachdem das erwarmte Wasser die Mischkammer *10* durchstromt hat, verlaßt es bei *22* das Calorimeter und kann, nachdem es den Uberlauf *23* passiert hat, durch den schwenkbaren Arm *24* entweder nach der Ablaufleitung oder nach einem daneben stehenden Meßzylinder geleitet werden Thermometer *26* dient zur Temperaturermittlung beim Zulaufwasser, Thermometer *27* beim Ablaufwasser Das Gas stromt dem Brenner durch einen Gasmesser zu, an den sich ein Druckregler anschließt

Die Bestimmung der Verbrennungswarme mit diesem Apparat geschieht folgendermaßen: Zunachst wird der Wasserzulauf in Gang gesetzt Wunschenswert ist, daß Wasser von moglichst konstanter Temperatur fur den Zulauf zur Verfugung steht Sobald Wasser zum Ablaufarm *24* ausfließt, ist das Calorimeter mit Wasser gefullt, es kann nun das Gas entzundet werden Der Brenner wird außerhalb des Calorimeters angezundet und dann moglichst tief in den Verbrennungsraum eingefuhrt Die Flammengroße am Brenner, die man auch durch den Spiegel *33* beobachten kann, ist so zu stellen, daß dem Calorimeter stundlich etwa 800–1000 *W E.* zugefuhrt werden, was bei Leuchtgas etwa einem stundlichen Gasverbrauch von 200–250 *l*, bei Generatorgas einem solchen von 400–500 *l* entspricht Sofort nach dem Einfuhren des Brenners ins Calorimeter steigt die Temperatur des Ablaufwassers Sobald diese konstant geworden ist – die Differenz zwischen den Temperaturen des Zu- und Ablaufwassers soll 10–20° betragen –, ist das Calorimeter im Beharrungszustand, und der eigentliche Versuch kann beginnen Man schwenkt in dem Moment, wo der Gasmesserzeiger durch die Nullage geht, den Schwenkarm *24* schnell vom Ablauf uber das Meßgefaß und laßt dann 3, 6, ev auch noch mehr Liter Gas im Calorimeter verbrennen, entsprechend 1, 2 oder mehr vollen Umgangen des Zeigers an der Gasuhr Im Augenblick der entsprechenden Gasmesseranzeige wird der Schwenkarm wieder schnell uber den Ablauf gedreht Wahrend des Versuches werden in regelmaßigen Zwischenraumen Temperaturablesungen am Ablaufthermometer, gegebenenfalls auch am Zulaufthermometer gemacht Aus den Temperatursummen werden die Mitteltemperaturen berechnet Weiter wird nach Beendigung des Versuches die Wassermenge im Meßzylinder abgelesen

Die Verbrennungswarme ist gleich dem Produkt aus Wassermenge und Temperaturerhohung, geteilt durch die Gasmenge Dieser Wert, der auch oberer Heizwert genannt wird, bezieht sich auf flussiges Verbrennungswasser Will man hieraus den unteren Heizwert, d h den auf dampfformiges Verbrennungswasser bezogenen Wert, ableiten, so muß man die Menge des konden-

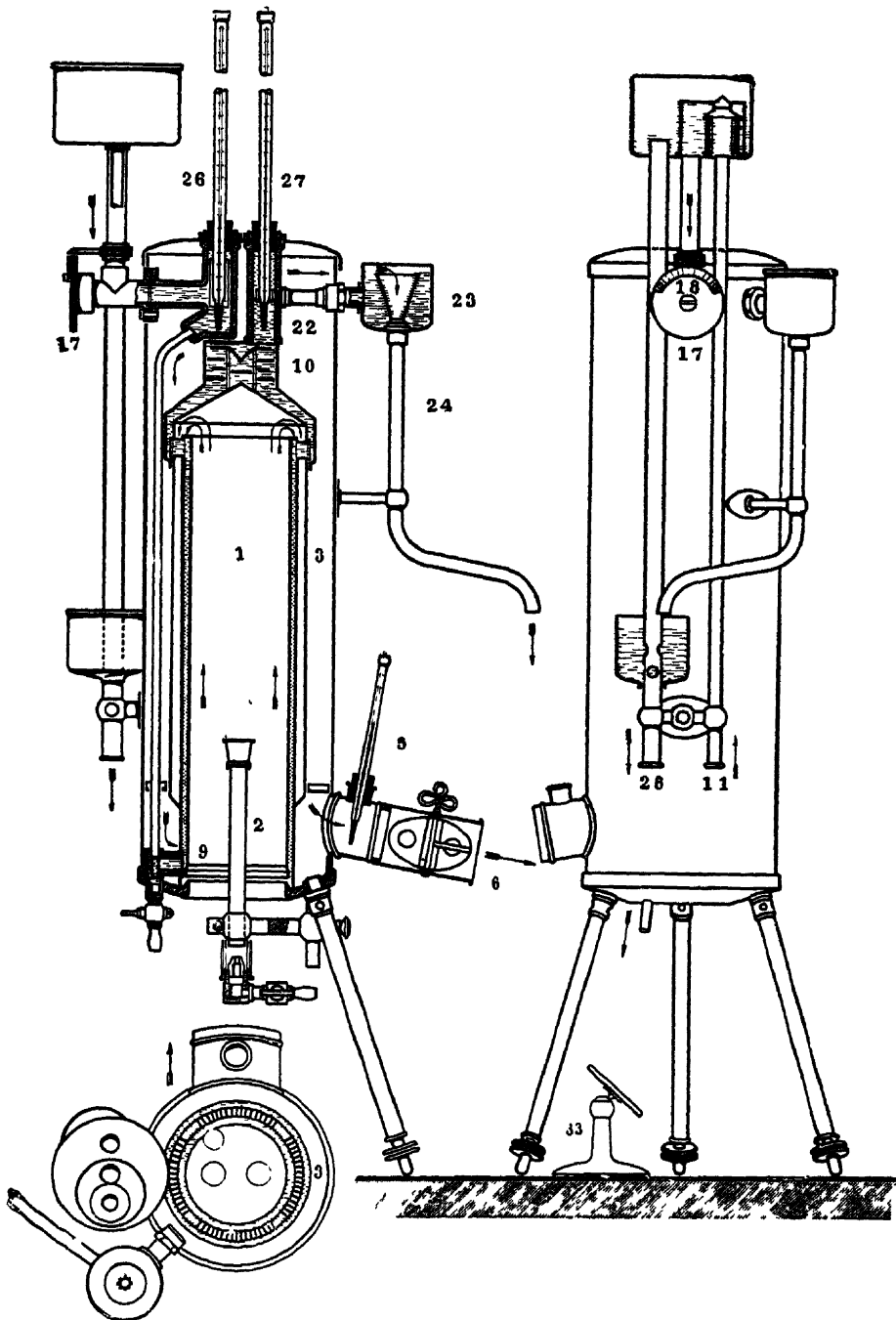



Abb. 263. Schnitt durch das JUNKERSsche Calorimeter.

sierten Verbrennungswassers ermitteln und ihre Verdampfungswärme von dem berechneten oberen Heizwert abziehen.

Die im JUNKERSschen Calorimeter erhaltenen Werte für Verbrennungswärme bzw. Heizwert von Gasen müssen noch, um vergleichbar zu werden, auf Gas von dem Normaldruck von 760 *mm* Quecksilbersäule und 15°, öfter auch 0° als Normaltemperatur in der üblichen Weise reduziert werden.

Das JUNKERSsche Calorimeter läßt sich auch zur Bestimmung des Heizwertes von flüssigen Brennstoffen benutzen. Erforderlich ist zu diesem Zweck ein Hilfsapparat, bestehend in einer Wage, an deren einem Arm ein Bassin zur Aufnahme des flüssigen Brennstoffs nebst Brenner hängt.

Automatisches und registrierendes JUNKERSsches Calorimeter.

Für Betriebe, in denen eine dauernde Kontrolle des Heizwertes von brennbaren Gasen wünschenswert ist – Gasanstalten, Kokereien u. s. w. –, ist die Kontrolle durch ein registrierendes Calorimeter empfehlenswert, wie es umstehend durch Abb. 264 in der Außenansicht, durch Abb. 265 im Schnitt dargestellt ist. Das Prinzip ist dasselbe wie bei dem vorstehend beschriebenen JUNKERSschen Calorimeter, die vom verbrennenden Gas abgegebene Wärme wird von dem das Calorimeter

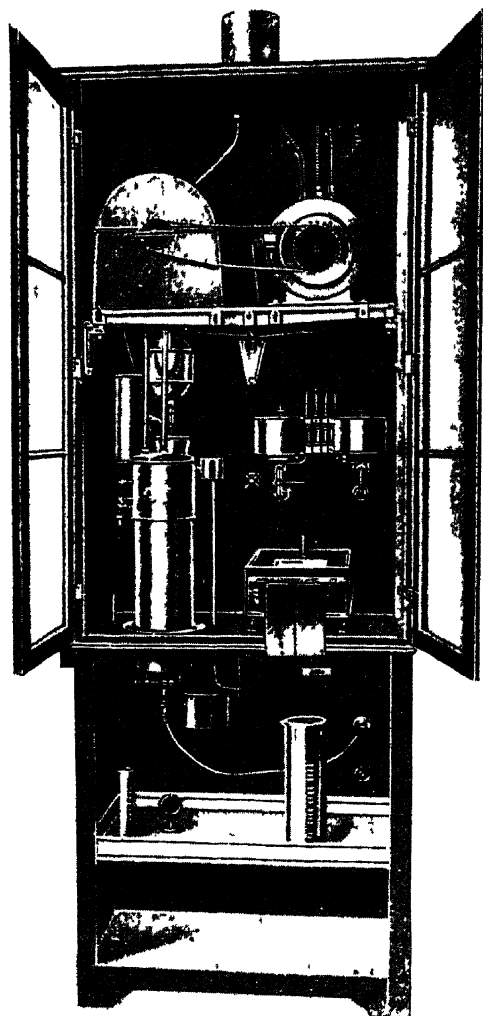



Abb. 264.
JUNKERS' automatisches Calorimeter zur fortlaufenden Bestimmung und Aufzeichnung des Heizwertes von Gasen.

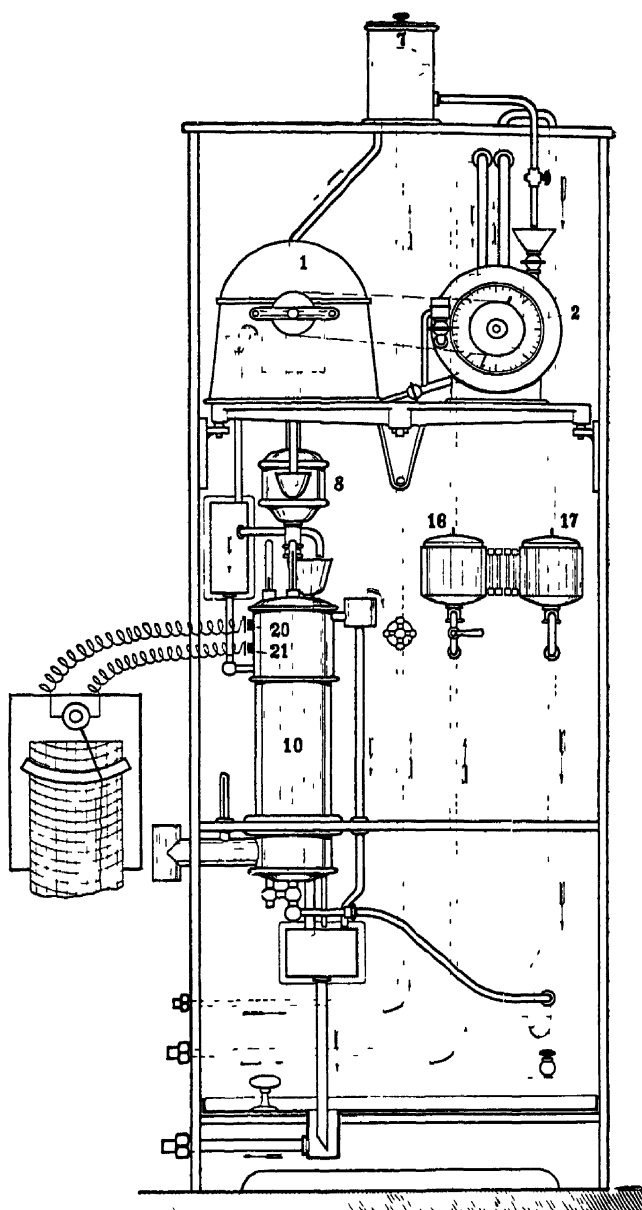



Abb. 265. Schnitt durch das JUNKERSsche automatische Calorimeter.
1 Wassermesser, *2* Gasmesser, *7* Zuflußregler für den Wasserzufluß zum Schwimmerkasten, *8* Zuflußregler für den Wasserzufluß zum Wassermesser, *10* Calorimeterkörper, *16, 17* Gasdruckregler, *20, 21* Klemmen der Thermosäule.

durchströmenden Wasser aufgenommen, so daß auch hier die Berechnung der Verbrennungswärme nach der Formel

$$V = \frac{\text{Wassermenge}}{\text{Gasmenge}} \cdot \text{Temperaturdifferenz}$$

geschieht. Indem es sich nun durch eine zwangsweise Kupplung des Gasmessers mit der Wassermenge erreichen läßt, daß der Quotient $\frac{\text{Wassermenge}}{\text{Gasmenge}}$ zu einer Konstanten wird, wird die Verbrennungswärme zu einer linearen Funktion der Temperaturdifferenz. In das Zu- und Ablaufwasser werden die Lötstellen eines Thermoelementes verlegt, so daß diese Temperaturdifferenz durch ein empfindliches Millivoltmeter angezeigt und registriert wird.

Bemerkungen zu den nachstehenden Tafeln.

In den folgenden Tafeln sind die analytischen Daten und Heizwertangaben für eine Anzahl charakteristischer fester Brennstoffe zusammengestellt.

Die analytischen Daten der folgenden Tafeln sind den Kohlenuntersuchungen 1926, herausgegeben von der THERMOCHEMISCHEN VERSUCHS-ANSTALT PROF. DR. AUFHÄUSER, Hamburg 8, mit Zustimmung des Herausgebers entnommen.

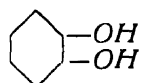
Herkunft bzw. Bezeichnung des Brennstoffes	Rohkohle							Reinkohle
	Heizwert kcal/kg		Wasser	Asche	Brennbare Substanz oder Reinkohle	Koksrückstand	Flüchtige Bestandteile, ohne Wasser	Unterer Heizwert der wasser- und aschefreien Substanz
	oberer	unterer	%	%	%	%	%	kcal/kg
Steinkohlen.								
Rheinland-Westfalen.								
Anthrazit, Mager- und Eßkohlen								
Alte Haase, Nuß	7976	7748	0,95	6,91	92,14	88,94	10,11	8415
Diergardt, Eßnuß I	8221	7993	0,75	4,79	94,46	84,78	14,47	8467
Rosenblumendelle	8045	7819	1,76	4,69	93,55	86,48	11,76	8368
Fettkohlen								
Carolus Magnus, Nuß	7850	7609	1,42	7,96	90,62	79,41	19,17	8406
Dahlbusch, Förderkohle	7843	7572	2,62	6,57	90,81	73,70	23,68	8356
Hannibal, Nuß	7809	7557	0,88	8,53	90,59	75,14	23,98	8348
Kurl, Förderkohle	7872	7613	0,70	7,66	91,64	71,68	27,62	8312
Pluto, Nuß	8241	7970	0,44	4,36	95,20	72,16	27,40	8375
Shamrock, Nuß	8265	8006	0,47	4,50	95,03	77,78	21,75	8427
Zollverein, Nuß	7699	7421	3,98	6,37	89,65	71,94	24,08	8303
Gas- und Gasflammkohlen								
Brassert, Nuß	6888	6592	9,21	6,49	84,30	58,33	32,46	7885
Ewald, Nuß	8054	7786	0,35	5,03	94,62	70,25	29,40	8231
Matthias Stinnes, Nuß	7580	7303	4,01	6,74	89,25	66,03	29,96	8209
Mont Cenis, Nuß	8192	7917	0,80	3,83	95,37	67,73	31,47	8306
Werne, Förderkohle	7310	7022	5,23	6,01	88,76	61,27	33,50	7946
Ober- und Niederschlesien								
Bahnschacht (Fürstensteiner Gruben) N.-S.	6764	6510	4,44	14,58	80,98	71,53	24,03	8073
Brade O.-S., Würfel	7009	6730	2,63	6,33	91,04	61,99	35,38	7410
Castellengo O.-S., Grießkohle	7094	6814	4,72	7,30	87,98	61,76	33,52	7776
Emanuelsegen O.-S., Würfel I	6926	6636	2,79	5,95	91,26	59,18	38,03	7289
Cons. Fuchsgrube N.-S., Nuß	7386	7114	4,72	6,12	89,16	63,26	32,02	8007
Königin Luise O.-S., Würfel	7695	7420	1,62	4,87	93,51	65,09	33,29	7945
Preußen O.-S., Nuß I	7040	6779	1,38	10,09	88,53	64,44	34,18	7666
Cons. Wenceslaus N.-S., Erbs	6905	6643	6,47	11,16	82,37	68,16	25,37	8112
Sachsen								
Deutschland, Nuß	7762	7467	3,53	2,69	93,78	60,78	35,69	7985
Gottessegen, Waschklarkohle	6714	6412	10,76	6,37	82,87	57,95	31,29	7816
Morgenstern, Gaspechnuß	7745	7446	3,60	2,97	93,43	59,58	36,82	7993
Zauckerode, Würfel	6322	6068	5,07	17,68	77,25	65,82	29,11	7894
Großbritannien, Durham								
Auckland, screened	7600	7324	2,97	6,53	90,50	65,83	31,20	8112
Deans Primrose, unscreened	7005	6746	2,99	12,69	84,32	68,97	28,04	8022
Lambton, unscreened	7501	7232	3,05	7,72	89,23	68,88	28,07	8125
Ravensworth Pelaw, unscreened	7864	7604	0,71	8,14	91,15	69,41	29,88	8346
South Tyne, unscreened	7762	7488	2,99	6,75	90,26	66,73	30,28	8315
Whitehaven (Cumberland), nuts	7592	7312	3,56	6,88	89,56	64,90	31,54	8188
Northumberland (Westhartley)								
Bothal, smalls	5938	5661	10,28	14,29	75,43	59,57	30,15	7587
Carrs (Benwell), smalls	5933	5685	5,46	19,19	75,35	65,40	29,14	7588
Hastings	6812	6517	7,41	8,50	84,09	61,22	31,37	7803
Midlands (Yorkshire, Derbyshire, Nottinghamshire, Lanceshire)								
Blackton, washed, trebbles	7827	7542	2,86	3,59	93,55	61,05	36,09	8081
Hemsworth, washed trebbles	8039	7757	1,24	2,74	96,02	63,49	35,27	8086
Low Laithes, washed duff	6596	6271	16,76	4,65	78,59	57,88	25,36	8107
Micklefield, washed smalls	6342	6027	15,32	6,55	78,13	54,69	29,99	7832

Herkunft bzw Bezeichnung des Brennstoffes	Rohkohle: Heizwert kcal/kg oberer	Rohkohle: Heizwert kcal/kg unterer	Wasser %	Asche %	Brennbare Substanz oder Reinkohle %	Koks-ruckstand %	Fluchtige Bestandteile, ohne Wasser %	Reinkohle: Unterer Heizwert der wasser- und aschefreien Substanz kcal/kg
Schottland								
Aitken, Navigation	7940	7683	1,46	6,21	92,33	76,09	22,45	8331
Cowdenbeath-Lochgelly, washed singles	6386	6098	8,56	9,31	82,13	57,75	33,69	7487
Lothian, steamcoal	6457	6153	12,08	7,53	80,39	56,90	31,02	7744
Southwales (Cardiff)								
Nantgwyn, anthracite pea nuts	8325	8119	1,40	2,24	96,36	94,16	4,44	8434
Llanbradach (Cardiff), beans	7675	7421	0,30	10,18	89,52	78,04	21,66	8293
Tschechoslowakei								
Kladno	6543	6280	5,00	10,54	84,46	63,79	31,21	7472
Ostrau-Karwiner Revier, Gasforderkohle	7108	6837	2,72	8,44	88,84	64,58	32,70	7714
Zechenkoks								
Consolidation	7268	7243	0,14	8,91	90,95	99,30	0,56	7964
Ewald	7052	7004	4,04	7,56	88,40	95,63	0,33	7951
Mathias Stinnes	7333	7308	0,02	7,60	92,38	99,78	0,20	7911
Gaskoks								
Hamburg	6015	5878	17,38	7,28	75,34	81,66	0,96	7940
Hamburg, Grus	5842	5683	15,38	12,32	72,30	80,73	3,89	7988
Englischer Koks.								
Durham Patent Foundry	6177	6064	14,00	8,33	77,67	85,25	0,75	7915
Braunkohlen.								
Tschechische (altere) Braunkohlen.								
Doblhoff, Nuß	4830	4470	26,03	5,48	68,49	37,13	36,84	6755
Elly	5741	5372	22,25	5,16	72,59	34,50	43,25	7584
Kolumbus	4961	4579	29,06	3,52	67,42	34,43	36,51	7051
Deutsche Rohbraunkohlen (umgerechnet auf 50,0% Wassergehalt)								
Concordia (Nachterstedt)	3189	2748	50,00	5,52	44,48	23 60	26,40	6850
Elise II (Leuna)	2869	2425	50,00	7,16	42,84	24,53	25,47	6362
Hirschfelde O-L	2621	2201	50,00	10,52	39,48	27,50	22,50	6331
Fortuna (Rhld)	2976	2542	50,00	3,28	46,72	23,65	26,35	6084
Braunkohlenbriketts								
Concordia	5304	4981	16,40	9,37	74,23	41,30	42,30	6843
Ilse	5316	5002	11,00	6,65	82,35	40,95	48,05	6153
Michel (M-R)	5569	5250	12,10	10,16	77,74	43,02	44,88	6848
Pfannerhall	5475	5163	14,03	8,91	77,06	41,75	44,22	6807
Union (Rhld)	5114	4818	12,80	7,51	79,69	44,65	42,55	6143
Werminghoft	5222	4924	11,20	8,02	80,78	43,17	45,63	6179
W W Luckenau	5313	4989	15,00	9,82	75,18	40,79	44,21	6756
Braunkohlenstaub								
Frechen (Rhld)	5442	5138	10,30	4,94	84,76	42,30	47,40	6135
Torf.								
Oldenburger Gebiet	3047	2627	40,51	4,61	54,88	21,16	38,33	5227
Holsteiner Gebiet, getrocknet	4624	4305	8,40	8,53	83,07	33,16	58,44	5243
Torfbrikett „Ideal“	5052	4709	10,38	2,98	86,64	30,25	59,37	5507
Vegetabilien u. Verschiedenes.								
Sonnenblumen-Saatschale	4653	4281	9,52	2,10	88,38	16,59	73,89	4914
Bagasse	2584	2141	44,95	1,25	53,80	8,09	46,96	4480
Ausgelaugtes Blauholz	2101	1605	54,69	1,02	44,29	7,56	37,75	4364
Ausgelaugte Mangroverinde	1130	611	69,83	3,70	26,47	9,25	20,92	3889
Ausgelaugte Mangroveblatter	1440	933	69,40	2,67	27,93	9,99	20,61	4832
Olschiefer (Estland)	2736	2542	0,60	45,13	54,27	58,08	41,32	4691
Grubenklarschlamm	4110	3778	37,02	13,85	49,13	46,59	16,39	8140
	3750	3382	41,75	14,34	43,91	44,00	14,25	8273

Obere und untere Heizwerte von typischen flüssigen Brennstoffen.

Art und Verwendung des Brennstoffes	Spez. Gewicht bei 15°	Heizwert *kcal/kg* obere	Heizwert *kcal/kg* unterer
Erdölprodukte			
Motorenbenzin	0,730	11 150	10 350
Dieselmotor-Treiböle			
Rumänien	0,860	10 950	10 250
Nordamerika	0,870	10 860	10 170
Persien	0,895	10 750	10 050
Heizöle			
Borneo (dünnflüssig)	0,935	10 550	9 950
Rußland (Masut)	0,910	10 480	9 850
Mexiko	0,960	10 180	9 630
Steinkohlenteer-Produkte			
Motorenbenzol	0,885	10 075	9 650
Steinkohlenteeröl für Dieselmotoren	1,035	9 530	9 150
Steinkohlenteer-Heizöl	1,090	9 350	9 000
Heizteer (Dünnteer)	1,120	9 170	8 850
Braunkohlenteer-Produkte			
Braunkohlenteeröl (Paraffinöl) für Dieselmotoren	0,925	10 140	9 550

Literatur: AUFHÄUSER, Vorlesungen über Brennstoffkunde. Hamburg 1910. – Derselbe, Brennstoff und Verbrennung Berlin 1925 – Derselbe, Brennstoffuntersuchungen 1926 als Manuskript gedruckt. – F BARTHEL, Torfkraft Berlin 1913 – K BORCHARDT, Handbuch der Kohlenwirtschaft Berlin 1926 – H BUNTE, Zur Beurteilung der Brennstoffe und der Leistungen von Dampfkesseln vom chemischen Standpunkt aus München 1900. – FERDINAND FISCHER, Chemische Technologie der Brennstoffe Braunschweig 1897. – FRANZ FISCHER, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle Bd I–VII Berlin 1918–1925 – F. FREISE, Vorkommen und Verbreitung der Steinkohle Stuttgart 1908. – FURTH, Braunkohle und ihre chemische Verwertung Dresden 1926 – W GLIKIN, Calorimetrische Methodik. Berlin 1911. – E GRAEFE, Einführung in die chemische Technologie der Brennstoffe Dresden 1927. – G. DE GRAHL, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. München-Berlin 1923 – W HAUS, Die rationelle Bewertung der Kohle. Leipzig 1905 – H HERMANN, Taschenbuch für Brennstoffwirtschaft und Feuerungstechnik 1927. – D HOLDE, Kohlenwasserstofföle und Fette Berlin 1924 – F. E. JUNGE, Die rationelle Auswertung der Kohlen. Berlin 1909 – H V JUPTNER, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien Bd. I. Leipzig-Wien 1905 – KUKUK, Unsere Kohlen Leipzig 1920 – LANGBEIN, Die Auswahl der Kohlen Leipzig 1905 – LESLIE, Motor Fuels. New York 1923 – O MOHR, Feuerungstechnische Untersuchungen Berlin 1906 – MUCK, Chemie der Steinkohle Leipzig 1891. – E PHILIPPI, Torfkraftwerke und Nebenproduktenanlagen Berlin 1919 – G S. POPE, The purchase of coal by the governement under specifications Washington 1910 – POST, Chemisch-technische Analyse Bd I Braunschweig 1906/1907 – H POTONIÉ, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt Berlin 1910 – H PUCHNER, Der Torf. Stuttgart 1920 – RICHTER, Die mechanische Aufbereitung der Braunkohle Halle 1926. – L SCHMITZ, Die flüssigen Brennstoffe Berlin 1919 – F SCHWACKHOFER, Die Kohlen Österreich-Ungarns, Preußisch-Schlesiens und Russisch-Polens Neubearbeitet von A Cluss und J Schmidt Wien 1913 – D SIDERSKY, Essais des Combustibles Paris 1903 – H STRACHE und R LANT, Kohlenchemie (Akademische Verlagsgesellschaft) Leipzig 1924 – H STRACHE und H ULMANN, Leitfaden der Technologie der Brennstoffe Leipzig und Wien 1927. – J THAMM, Pressen und Formen von Brenntorf Wittenberg 1912 – J H VOGEL, Das Acetylen Leipzig 1923 *A Furth (Mohr)*

Brenzcatechin, 1839 von REINSCH durch trockene Destillation von Catechu zuerst erhalten, krystallisiert aus Benzol in farblosen, glänzenden breiten Blättern, aus Wasser in prismatischen Nadeln, aus Ligroin und Äther in monoklinen Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 104°, siedet bei 245° und

$C_6H_4(OH)_2$ (Benzolring mit —OH, —OH)

ist mit Wasserdampf etwas flüchtig *D* 1,344 100 Tl der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 31,1 Tl. Die Verbindung ist leicht in Alkohol und Äther löslich. Sie tritt häufig bei der Destillation von Vegetabilien, welche eisengrünenden Gerbstoff enthalten, als Zersetzungsprodukt auf, kommt in verschiedenen Kinosorten vor und ist in Form einer gepaarten Schwefelsäure ein konstanter Bestandteil des Pferdeharns Brenzcatechin reduziert Silbernitratlösung schon in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die durch Zusatz von Soda oder Natriumacetat violett wird (H. HLASIWETZ und L. BARTH, *A* **130**, 353 [1864]). Bleizucker liefert einen weißen Niederschlag

des Bleisalzes, Calciumchlorid bei Gegenwart von Ammoniak farblose, glänzende Nadeln des Calciumsalzes. Die alkalische Lösung braunt sich an der Luft. Mit Hexamethylentetramin entsteht eine Doppelverbindung, mit Alloxan ein Kondensationsprodukt, mit Pikrinsäure ein Pikrat, beim Schütteln mit Silberoxyd und Aceton o-Benzochinon (R. WILLSTATTER und Fr. MULLER, *B.* **41**, 2580 [1908]). Die 10%ige Losung darf beim Kochen keinen Phenolgeruch geben, die Losung in *konz.* Schwefelsäure darf nur schwach rosa gefarbt sein. Zur quantitativen Bestimmung dient das Bleisalz, von dem 1 *g* 0,3494 *g* Brenzcatechin entspricht (P. DEGENER, *Journ. prakt. Chem* [2] **20**, 320 [1879]).

Brenzcatechin entsteht aus Guajacol durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 210° (C. HARTMANN und L. GATTERMANN, *B* **25**, 3532 [1892]) in einer Ausbeute von 70% d. Th Zur Darstellung dienten früher eine Anzahl Verfahren, die im folgenden kurz besprochen werden sollen. Das Verfahren des *D. R. P.* 84828 von *Merck* verwendet o-Bromphenol (dessen Darstellung nach *D. R. P.* 76597 von *Merck* durch Einwirkung von Bromdampf auf 150—180° warmes Phenol), welches durch Alkalischmelze in Brenzcatechin ubergeführt wird. Die hierbei erzielten Ausbeuten sind deswegen mangelhaft, weil in der Alkalischmelze teilweise Zerstörung des Brenzcatechins eintritt. Ebenfalls unzureichende Ausbeute an Brenzcatechin erhält man nach dem *D. R. P.* 80817 von *Merck,* welches von α-phenoldisulfosaurem Natrium ausgeht. Dieses wird durch eine Alkalischmelze in Brenzcatechinmonosulfosäure übergeführt, welch letztere bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 180—220° Brenzcatechin liefert. Das gleiche gilt vom Verfahren des *D. R. P.* 81210 von TOBIAS, welches Phenoltrisulfosäure durch Alkalischmelze in Brenzcatechindisulfosaure und diese durch Hydrolyse in Brenzcatechin verwandelt. *Monnet* stellt durch Chlorieren von p-Phenolsulfosäure Chlorphenolsulfosäure her, verschmilzt deren Natriumsalz mit Atznatron, um das Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen, und spaltet schließlich die Sulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure ab (*D. R. P.* 97099). *Heyden* fabrizierte früher Brenzcatechin, indem er p-Oxybenzoesäure durch Bromierung oder Chlorierung in 3-Brom-4-oxybenzoesäure bzw. 3-Chlor-4-oxybenzoesäure überführte (H. HAHLE, *D R. P.* 60637 bzw. *Heyden, D. R P.* 69116), durch Verschmelzen dieser Säuren mit Atznatron Protocatechusaure erhielt und aus dieser durch Erhitzen unter Druck bei 15 *Atm.* Kohlensäure abspaltete.

Jetzt geht man vom o-Chlorphenol aus Dieses wird entweder aus p-Phenolsulfosaure durch Chlorierung und darauf folgendes Erhitzen der o-chlor-p-Phenolsulfosäure mit Wasser auf 180—200° (*F. P.* 265 901 von HAZARD-FLAMAND) gewonnen, oder man fuhrt nach den *D. R P.* 284 533, 286 266 von *Boehringer* o-Dichlorbenzol mit Alkalilauge u. s. w. bei Gegenwart von Katalysatoren in o-Chlorphenol uber. Es schmilzt bei 7° und siedet bei 175—176° Die Umwandlung des o-Chlorphenols in Brenzcatechin erfolgt mit einer Ausbeute von 80% d Th nach dem *D. R P* 269 544 von *Boehringer* Man erhitzt darnach 26 *g* o-Chlorphenol mit 130 cm^3 5fach normaler Natronlauge unter Zusatz einer Spur Kupfersulfat in der Silberbombe 9^h auf 190° Es wird hier also die Alkalischmelze verlassen und das Produkt der schonenden Behandlung mit verdünnter Natronlauge unterworfen. Ausbeuten bis zu 90% d. Th lassen sich erzielen unter Verwendung der Erdalkalien zur Durchfuhrung der Reaktion. Z B werden nach dem *D R. P.* 249 939 von *Bayer* 130 Tl. o-Chlorphenol mit 530 Tl. krystallisiertem Strontiumhydroxyd und 500 Tl Wasser 9^h bei 170—195° im kupfernen Druckkessel erhitzt. Die Isolierung des Brenzcatechins geschieht zweckmaßig in den Fällen, wo Chlorphenol als Ausgangsmaterial dient, durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Abblasen von Spuren Chlorphenol und Phenol mit Wasserdampf, Extrahieren der restierenden Losung mit einem geeigneten organischen Losungsmittel, z B Ather, und Destillation des erhaltenen Rohbrenzcatechins.

Brenzcatechin wird als photographischer Entwickler geschätzt. Ein Komplexsalz, das tribrenzcatechinferrisaure Kalium, wird als Tageslichtentwickler empfohlen (K BINDER *D R. P* 430 986, 433 259) Die Wismutverbindung des Tetrabrombrenzcatechins ist ein Ersatz des Xeroforms (*Heyden, D. R. P.* 207 544)

Von den Derivaten des Brenzcatechins ist der Monomethyläther, das ***Guajacol***, das wichtigste. Entdeckt von UNVERDORBEN (*P. A.* 8, 402 [1826]) unter den Destillationsprodukten des Guajacharzes, bildet es in reinem Zustande große, farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 28,5° *Kp* 205°; D_4^4 1,1492; D_{15}^{15} 1,1395. Die Verbindung hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch und süßen Geschmack. Sie löst sich bei 15° in dem 60fachen Volumen Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die alkoholische Losung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die rasch uber Grün in Gelb übergeht. Die Kalischmelze erzeugt Brenzcatechin, die Methylierung Veratrol. Mit Alloxan liefert Guajacol ein Kondensationsprodukt, welches mit guter Ausbeute in Vanillin übergeführt werden kann (s. d. unter Riechstoffe). Guajacol gibt ein bei 80° schmelzendes orangerotes Pikrat; mit Hexamethylentetramin vereinigt es sich zu mehreren krystallisierten Doppelverbindungen (F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., *D. R. P.* 220 267, 225 924, 231 726). Von einer wässerigen Resorcinlosung wird es leicht aufgenommen (A. FRIEDLÄNDER, *D R. P.* 199 690). Es soll sich in kalter *konz* Schwefelsäure farblos lösen, mit 2 *Vol.* Kalilauge nach kurzer Zeit zu einer weißen Krystallmasse erstarren und mit verdünnter Natronlauge eine klare und farblose Lösung geben.

Da Guajacol bei der Destillation des Holzes entsteht, so ist es in der zwischen 200—220° siedenden, alkalilöslichen Fraktion des Buchenholzteers in reichlicher Menge enthalten und wurde früher ausschließlich aus dieser dargestellt. Doch bereitete die Reinigung und Krystallisation große Schwierigkeiten (cf. LEDERER, *D. R. P.* 94947; CHEM WERKE VORM. DR. HEINRICH BYK, *D. R. P.* 100 418) Dann brachte *Heyden* längere Zeit Guajacol in den Handel, das aus Brenzcatechin durch Behandlung mit methylschwefelsaurem Natrium gewonnen wurde, ein Verfahren, das neuerdings modifiziert worden ist (E. H. ZOLLINGER und H. ROHLING, *D. R. P.* 305 281) Jetzt geht man vom o-Anisidin aus (*Monnet, D R. P.* 167 211; *Kalle, D R P.* 95339), dessen Aminogruppe man über die Diazoverbindung durch Hydroxyl ersetzt.

Man lost 12 *kg* o-Anisidin in 27 *kg* Schwefelsaure (36° *Bé*) und 24 *kg* Wasser, versetzt mit 50 *kg* Eis (ev. mehr) und diazotiert mit einer Lösung von 7,5 *kg* chlorfreiem Natriumnitrit in 30 *kg* Wasser bei 0—5° Man prüft in bekannter Weise, ob die Diazotierung beendet ist Überschüssige salpetrige Saure darf keinesfalls nach beendeter Diazotierung vorhanden sein Falls dies doch der Fall ist, so zerstört man sie durch Zugabe von Ammonsulfat Die Diazolosung wird nun durch Wasser auf das mehrfache, zweckmaßig das 5fache ihres Volumens verdünnt Inzwischen hat man eine Verkochlauge aus 40 *kg* Kupfervitriol, 80 *kg* Wasser und 60 *kg* Schwefelsaure (36° *Bé*) hergestellt bzw die von einer vorangehenden Operation herrührende nach Befreiung von der obenauf schwimmenden Harzschicht auf diese Zusammensetzung neu gestellt. Ein hoherer Gehalt an Schwefelsäure, desgleichen ein niedrigerer Gehalt an Kupfervitriol sind von Nachteil auf die Ausbeute Mit jeder neuen Operation nimmt naturlich infolge Zersetzung des Diazosulfates unter Guajacolbildung in der Verkochlauge der Prozentgehalt an Schwefelsäure in letzterer zu. Er wird durch Zugabe von Wasser und Kupfersulfat auf den oben angegebenen Gehalt gebracht, u zw. bei jeder neuen Operation. Auf das gleichzeitig mit der Diazolosung in die Verkochlauge gelangende Natriumsulfat wird hierbei keine Rucksicht genommen. Da durch die geschilderte Art des Neueinstellens der Verkochlauge immer großere Quantitäten derselben im Betriebe vorhanden sein werden, so tut man gut, nach 2 oder 3 Verkochungen die Lauge etwas einzudampfen und zur Krystallisation beiseitezustellen Bei passender Konzentration krystallisiert dann nur Kupfersulfat, welches fast quantitativ wiedergewonnen wird, wobei die in der

Mutterlauge bleibenden Bestandteile, Schwefelsäure und Natriumsulfat, aussalzend wirken Als Destilliergefäß dient eine homogen verbleite, mit Rührwerk und Heizschlange für indirekten Dampf versehene eiserne Blase. Die Ableitungen für die Guajacol-Wasserdämpfe und die Kühlschlange sollen aus Bleirohr bestehen

Man erhitzt nun die Verkochlauge zum Sieden, entsprechend einer Temperatur, die zwischen 105 und 108° schwankt, und läßt in diese die Diazolösung in dünnem Strahle unter dauerndem Rühren einfließen, wobei man darauf achtet, daß regelmäßige Destillation stattfindet. Nach 5—6^h ist die Operation beendet. Man destilliert noch wenige Minuten, um die letzten Reste Guajacol überzutreiben Das Destillat — etwa 400—500 *l* — enthält das Guajacol neben Spuren von neutralen Körpern, wie Anisol und Diphenylderivaten, und, falls chloranilinhaltiges (aus Nitrochlorbenzol durch Methylierung mit Methylalkohol und Ätzkali hergestelltes) Anisidin verwendet worden war, auch o-Chlorphenol. Falls letzteres zugegen ist, muß eine Trennung der beiden Phenole vorgenommen werden, da chlorphenolhaltiges Guajacol wegen des durchdringenden Geruches des ersteren unverkäuflich wäre. Durch fraktionierte Krystallisation gelingt dies nicht, wohl aber auf folgende Weise: Man versetzt das wässerige Destillat mit etwas überschüssiger Natronlauge, um die Phenole in Natriumsalze überzuführen, und fügt eine Lösung der der verwendeten Natronlauge äquivalenten Menge eines Magnesiumsalzes hinzu. Das Magnesiumsalz des Guajacols ist in Wasser von Zimmertemperatur nur 1 . 1000 löslich und scheidet sich als flockiger, gut filtrierender Niederschlag ab, während das Magnesiumsalz des Chlorphenols spielend löslich ist. Die in Spuren vorhandenen neutralen Substanzen werden von dem Niederschlage mechanisch niedergerissen. Man saugt auf einer Nutsche ab, wäscht mit wenig Wasser nach und läßt das Filtrat wegfließen, wobei man das in demselben vorhandene Guajacol verloren gibt. Der Verlust an Guajacol beträgt etwa 5%; er läßt sich jedoch dadurch erniedrigen, daß man vor dem Fällen des Guajacols als Magnesiumsalz die Lösung des Guajacols in Natronlauge eindampft. In diesem Falle ist darauf zu achten, daß infolge Hydrolyse des Natriumsalzes die ersten Partien des Destillationswassers Guajacol enthalten und also nicht verworfen werden dürfen. Das Guajacol-Magnesiumsalz wird in einer kupfernen Destillierapparatur mit Schwefelsaure unter Verwendung von indirektem Dampf destilliert und das Destillat in eine Florentinerflasche geleitet, wo sich Rohguajacol in flüssiger Form abscheidet Das Destillat fließt bis zur Beendigung der Operation in die Destillierblase zurück. Das Rohguajacol gelangt nun in eine kupferne Destillierblase, wo es im Vakuum von 20 *mm* mittels Kolonne rektifiziert wird Anisol befindet sich im Vorlauf, Diphenylderivate und teerige Produkte im Rückstande. Kühler und Vorlage dürfen nicht aus Kupfer oder Eisen bestehen, auch darf das Destillat nicht mit eisernen Werkzeugen berührt werden, weil sich sonst Kupfer- oder Eisenverbindungen des Guajacols in geringer Menge bilden, die dem krystallisierten Guajacol einen rot- bis blauvioletten Schimmer verleihen Am besten sind Apparate aus Ton oder Silber. Das Guajacoldestillat wird in Tonschalen zur Krystallisation gestellt, die Krystalle abgeschleudert und ev mit etwas 50%igem Alkohol schnell nachgewaschen, der in einem Trockenschrank ohne Anwendung von Warme abgesaugt wird. Wenn sorgfaltig gearbeitet wurde, sind die Krystalle weiß und haltbar. Nicht ganz farbloses Guajacol laßt sich durch nochmalige Destillation reinigen, auch hilft mitunter eine Behandlung mit salzsaurer Zinnchlorurlosung.

Die Ausbeute bei diesem Verfahren betragt etwa 75% d. Th an Verkaufsware Bei dem Verfahren, welches die Diazolosung ohne vorherige Verdünnung zur Verkochung bringt, betragt die Ausbeute 10—20% weniger. Wird die Diazolosung auf das 10fache ihres Volumens verdünnt, so steigt die Ausbeute über 75% an, doch ist damit der Nachteil verbunden, daß zu große Wassermengen zu bewaltigen sind.

Nach dem *A. P.* 1 623 949 der NEWPORT CO wird vorstehendes Verfahren derart abgeändert, daß man zur Verkochungslauge Natriumphosphat hinzufügt und dafur sorgt, daß in der Lauge keine freie Schwefelsäure vorhanden ist. Die Ausbeute soll 95% d. Th. betragen.

Analytisches: Der Gehalt einer wasserigen Guajacollosung, wie solche im Fabrikationsbetrieb anfallen, laßt sich auf folgende Weise schnell und mit genugender Genauigkeit ermitteln Man titriert mit ammoniakalischer Kaliumferricyanidlosung, bis die Bildung des braunen Niederschlages beendet ist (Tupfelprobe) Chlorphenol reagiert nicht

Guajacol wird in den mannigfachsten Formen als Heilmittel gegen Lungenschwindsucht verwendet. Am verbreitetsten ist das Guajacolcarbonat (Duotal, s. d.), erwähnt sei ferner Thiocol, das Kaliumsalz der Guajacolsulfosäure, und das aus ihm dargestellte Sirolin, Guajacolphosphat, -camphorat (Guacamphol) und -benzoat (Benzosol).

Brenzcatechinmonoäthyläther, Guäthol, schmilzt bei 28°, siedet bei 216—217°. Es wird aus o-Phenetidin nach dem Verfahren von *Kalle* (*D. R. P.* 97012) ohne Schwierigkeiten erhalten. *Merck* stellt es aus Brenzcatechindiäthyläther durch Erhitzen mit alkoholischem Kalium (*D. R. P.* 92651) oder Aluminiumchlorid (*D. R. P.* 94852) dar. Nach J. v. MERING wirkt es bei Tuberkulose besser als Guajacol.

[Formel: C_6H_4 mit $-OC_2H_5$, $-OH$]

Brenzcatechindimethyläther ist Veratrol, *Schmelzp.* 22,5; *Kp* 205°; D_4^4 1,1004; D_{15}^{15} 1,0914. Es wird durch Methylierung von Brenzcatechin oder Guajacol gewonnen, hat aber keine technische Bedeutung (O. WISINGER, *M.* **21**, 1008 [1900]) *R. Knobloch (G Cohn)*

[Formel: C_6H_4 mit $-OCH_3$, $-OCH_3$]

Brenztraubensäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$, von J. BERZELIUS (*Poggendorf Ann* **36**, 4 [1835]) entdeckt, ist eine wie Essigsäure riechende Flüssigkeit vom *Schmelzp.* 13,6° *Kp* 165°; Kp_{10} 65°; D^4 1,2881, D^{25} 1,2649. Sie ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther Ihre Salze werden durch Ferrosulfat rot gefärbt. Nitroprussidnatrium gibt bei Gegenwart von Kalilauge eine violette, bei Anwesenheit von Ammoniak violettblaue Färbung. Letztere geht durch Zusatz von Lauge in Dunkelrot, durch Essigsäure in Blau über Die Verbindung zerfällt beim Erhitzen mit verdunnter Schwefelsäure in Kohlensäure und Acetaldehyd; sie reduziert ammoniakalische Silberlosung unter Spiegelbildung Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefert sie Milchsäure, mit Jodwasserstoffsäure Propionsaure Ihr Phenylhydrazon fallt noch in verdünntester Lösung aus und dient deshalb zum Nachweis der Säure Sie kann auf physiologischem Wege in Alanin übergeführt werden Brenztraubensäure ist durch außerordentliche Reaktionsfahigkeit ausgezeichnet Sie addiert Bisulfite und Blausaure, bildet Mercaptole, kondensiert sich mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen und neigt zu Selbstkondensationen Besonders wichtig ist die Bildung von Chinolin-4-carbonsauren (Cinchoninsauren) beim Zusammenwirken mit Aldehyden und aromatischen Aminen (DOBNERsche Reaktion) Mit Benzaldehyd und Anilin (je 1 *Mol*) entsteht z. B 2-Phenyl-cinchoninsaure (s Formel), mit β-Naphthylamin Phenylnaphthocinchoninsaure (O DOBNER, *B.* **27**, 352, 2020 [1894])

[Formel: Chinolinring mit CO_2H, N, $-C_6H_5$]

Brenztraubensaure ist ein Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung des Zuckers (C. NEUBERG und L. KARCZAG, *B* **44** 2474 [1911]) Zur Darstellung destilliert man Weinsäure (500 Tl.) mit technischem Kaliumbisulfat (780 Tl) oder zweckmäßiger Natriumbisulfat. Man muß annehmen, daß bei dieser Reaktion Glycerinsäure als Zwischenprodukt auftritt Wesentlich fur die Ausbeute ist rasches Erhitzen und die Anwendung einer Metall-, am besten Kupferretorte Diese muß durch eine Auskleidung mit Asbestpapier und Wasserglas vor dem Angriff des Bisulfats geschützt werden, jedoch findet trotzdem ein starker Verschleiß der Apparatur statt Das Destillat liefert bei der Vakuumdestillation 60% der theoretischen Menge Brenztraubensäure Eine weitere Menge ist im Vorlauf enthalten und kann ihm durch geeignete Verarbeitung entzogen werden

(A WOHL und R MAAG, *B* **43**, 2188 [1910], E. ERLENMEYER, *B* **14**, 321 [1881], O DÖBNER, *A* **242**, 269 [1887], L. SIMON, *Bull. Soc. chim. France* [3] **13**, 335 [1895]; DE JONG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **19**, 278 [1900]). *Riedel* (*D. R. P.* 281 902) empfiehlt Glykolsäure als wasserentziehendes Mittel Auch durch elektrolytische Oxydation von Milchsäure laßt sich Brenztraubensaure gewinnen (I. G. SMUTT, P. SUBKOW, *Chem. metallurg. Engin* **28**, 357 [1923]). Im *A. P.* 1 614 195 stellen C H. BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim, Brenztraubensaureester aus den entsprechenden Milchsaureestern her, indem sie letztere zusammen mit Luft oder Sauerstoff bei 250 bis 400° über Katalysatoren leiten. Aus Milchsäureathylester mit V_2O_5 als Katalysator entsteht Brenztraubensäureäthylester in einer Ausbeute von 70%.

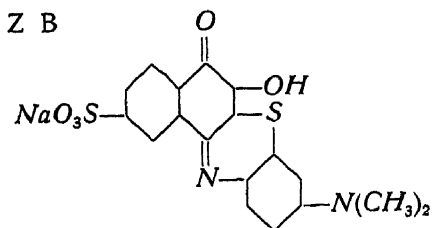
Brenztraubensaure dient zur Herstellung von Atophan (Bd. **I**, 760) und verwandten Körpern (Bd. **I**, 761). Die DÖBNERsche Reaktion wird zum Nachweis von Aldehyden benutzt, da die mit β-Naphthylamin gebildeten Naphthocinchoninsäuren charakteristische Schmelzpunkte haben und beim Erhitzen in Kohlendioxyd und wohldefinierte Basen zerfallen. *G Cohn.*

Brikett s Braunkohlen, Bd. **II**, 580, und Steinkohlen

Brillant-Acridinorange 3 R und 5 R (*Geigy*), (Acridinfarbstoffe) werden im direkten und Atzdruck auf Baumwolle und Seide angewendet; auch zum Färben von lohgarem Leder.

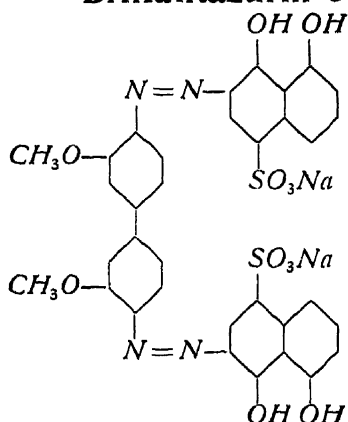
Brillantalizarinblau G, R Pulver (*I. G.*), 1892 von HEYMANN hergestellter beizenfärbender Thiazinfarbstoff, entstanden durch Kondensation von β-Naphthochinon-disulfosaure mit Thiosulfosäuren, z B. des Aminodimethylanilins oder des Aminoathylbenzylanilins. *D R P* 83046 (*Friedländer* **3**, 1011). Die Marke G stellt eine bronzeglanzende Paste dar, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter loslich ist. Dient zum Färben und Drucken von Baumwolle, Wolle und Seide auf Chrombeize Die erzeugten rötlichen bis grünlichen Blau zeigen lebhaften Ton, sind licht- und waschecht und können mit Chlorat weiß geätzt werden.

z B

O, OH, NaO_3S, S, N, $N(CH_3)_2$

Brillantalizarincyanin 3 G, Pulver (*I. G*) sind grünblaue, beizenziehende Anthrachinonfarbstoffe vom Charakter der Alizarincyanine (*I. G.*) Bd **I**, 208.

Brillantalizarinviridin F, Teig ist dem Alizarinviridin (Bd **I**, 212) verwandt.

Brillantazurin 5 G (*I. G.*), 1889 von ULRICH und DUISBERG aufgefundener, substantiver Disazofarbstoff aus Dianisidin und 2 *Mol* 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosaure S *D R P* 57166 (*Friedländer* **3**, 660) Graues Pulver, in Alkohol wenig loslich, färbt im Salzbade auf Baumwolle ein lebhaftes Blau, dessen geringe Licht- und Seifenechtheit durch Nachkupfern verbessert wird Dabei wird der Ton gruner und stumpfer Die Marke RR ist gleich Benzoazurin R.

OH OH, N=N, CH_3O, SO_3Na, CH_3O, SO_3Na, N=N, OH OH

Brillantbenzoblau 6 B (*I G*) wurde 1893 von MOLLER entdeckt und entspricht Benzaminreinblau FF.

Brillantbenzoechtviolett 2 RL, 1909, 5 RH, 1911 (*I G.*), sind substantive Disazofarbstoffe, welche unter Verwendung der Phenyl-I-Saure (Phenyl-2-amino-

5-naphthol-7-sulfosäure) hergestellt sind So kann z. B Tetrazo-p,p'-diaminodiphenylharnstoffdisulfosaure mit einerseits γ-Säure, andererseits Phenyl-I-Säure zur Farbstoffdarstellung gekuppelt werden. Sie liefern in direkter Farbung auf Baumwolle klare Violett von vorzüglicher Lichtechtheit. Die Marke 5 RH ist besonders bügelecht.

Brillantbenzogrün B (*I. G.*), substantiver Azofarbstoff, liefert ein sehr klares Grün auf Baumwolle in direkter Färbung und ist auch lichtecht.

Brillantbenzylechtblau B (*Ciba*), färbt aus essigsaurem Bad ein licht- und schweißechtes Marineblau auf Wolle.

Brillantbenzylviolett 3 B (*Ciba*), 1927, saurer Triphenylmethanfarbstoff für Trikotagen, Kunstwolle und zum Schönen von Chromfärbungen, mit Essigsäure angefarbt, mit Schwefelsäure ausgezogen, lebhaft, aber mäßig lichtecht.

Brillantblau C und CC (*Ciba*), sind basische Farbstoffe, besonders für den Tanninätzartikel.

Brillantbordeaux S (*I. G*), saurer Azofarbstoff, färbt Wolle und Seide im Glaubersalz- bzw. Bastseifen-Schwefelsäurebad gut gleich. Die Echtheiten sind gut, abgesehen von der Waschechtheit.

Brillantcarmoisin O (*I. G.*), 1883 von WITT hergestellt, entspricht Azochromblau R (Bd **II**, 23).

Brillantchromblau P (*Sandoz*) ist gleich Gallocyanin

Brillantchromdruckrot B (*Geigy*), saurer Azofarbstoff für Baumwolldruck mit Chromacetat.

Brillantcochenille 2 R, 4 R (*I. G.*), 1886 von RUDOLPH und GÜRCKE hergestellter saurer Azofarbstoff aus m-Xylidin und α-Naphtholdisulfosäure RG (*Friedländer* **1**, 386). Braunrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Liefert ein bläuliches Scharlach auf Wolle und Seide, gut reib-, dekatur- und carbonisierecht, ziemlich lichtecht. Atzbar mit Rongalit C

Brillantcrocein blaulich BOO, 3 B (*I. G.*) ist Baumwollscharlach (Bd **II**, 160)

Brillantcrocein 9 B (*I G*), saurer Disazofarbstoff aus 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure, diazotiert und gekuppelt mit Anilin, weiter diazotiert und gekuppelt mit einem Gemenge von R- und G-Salz. Braunrotes Pulver, färbt ein blaustichiges Rot auf Wolle in saurem Bade.

Brillantdelphinblau B (*Sandoz*), 1889 von HAGENBACH erfunden, ist ein beizenziehender Oxazinfarbstoff und wird durch Behandeln von salzsaurem Gallocyanin mit Anilin und Sulfurierung erhalten *D. R P* 55942 (*Friedlander* **2**, 172) Olivbraunes Pulver oder Teig, eignet sich zum Farben und Drucken gechromter Baumwolle und Wolle und ist licht- und walkecht Mit Chlorat weiß atzbar

Brillantdianilblau 6 G (*I G*) entspricht Betaminblau 8 B (*I G*, Bd. **II**, 302). Die Marke R, 1911, laßt sich direkt auf Baumwolle im Glaubersalz-Essigsaurebade

farben Billiger Ersatz für basische Blau, farbt gut gleich, für Apparatefärberei geeignet Doch ist die Wasch- und Chlorechtheit gering.

Brillantdianilgrün G (*I G*), 1909, Azofarbstoff, entspricht in seinen Eigenschaften den vorigen.

Brillantechtblau B, 3 BX (*I. G.*), 1907, substantive Azofarbstoffe für Baumwolle von vorzüglicher Lichtechtheit und Lebhaftigkeit, auch für Halbwolle und Halbseide in Gebrauch.

Brillantfettfarbstoffe (*Ciba*) dienen zum Einfarben von neutralen Fetten, von Kerzen, Terpentincremen, Bodenwichse u. dgl.

Brillantfeuerrot WL (*I. G*) ist ein spritlöslicher basischer Farbstoff.

Brillantfirnblau (*Ciba*), 1892 von SCHMIDT und BACHELUT aufgefundener basischer Triphenylmethanfarbstoff, erhalten durch Kondensation von 2,5-Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-o-toluidin und Oxydation der Leukobase *D. R. P.* 71370 (*Friedlander* 3, 106). Kupferglänzendes Pulver, in Alkohol löslich. Die wässerige Losung gelatiniert beim Erkalten. Färbt im essigsauren Bade ein grünstichiges Blau auf tannierte Baumwolle, auf Wolle und Seide. Auch im Kattundruck verwendet. Alkali-, bügel- und waschecht, dagegen wenig saure- und chlorecht.

Brillantgelb (*I G., Sandoz*), von BENDER 1886 aufgefundener substantiver Disazofarbstoff aus Diaminostilbendisulfosäure und 2 *Mol.* Phenol *D. R. P.* 38735 (*Friedländer* 1, 510, *Fierz*, Farbenchemie, S 145) Hellbraunes Pulver, farbt Baumwolle im mit Essigsäure versetzten Salzbade rotlichgelb. Diese Farbemethode hat ihren Grund in der großen Alkaliempfindlichkeit des Farbstoffes Aus diesem Grunde wird der Farbstoff trotz seiner großen Lichtechtheit nur noch wenig für Baumwolle und mehr für Papier verwendet

Brillantgelb S (*I. G*), 1882, saurer Azofarbstoff, erhalten durch Sulfurieren von Diphenylaminorange (aus p-Diazobenzolsulfosäure und Diphenylamin) *D R. P.* 21903 (*Friedlander* 1, 442) Orangegelbes Pulver, in Alkohol unloslich, färbt Wolle und Seide im sauren Bade gut gleich, gelbstichiger als Diphenylaminorange, licht-, saure- und walkecht.

Brillantgeranin B, 3 B (*I G.*), substantiver Disazofarbstoff aus Dehydrothio-p-toluidin und 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosaure *D R P* 73251 und 73349 (*Friedlander* 3, 761 und 759). Farbt im Glaubersalz-Seifenbade ein lebhaftes, lichtechtes Rosa auf Baumwolle, das auch wasch-, saure- und chlorecht ist Auch fur Wolle Seide, Halbwolle und Halbseide verwendet.

Brillantgrün extra kryst (*Geigy, I G*) wurde 1879 von BINDSCHEDLER und BUSCH aufgefunden und ist das Sulfat des Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinols.

Brillanthalbwollgrün G (*I. G*), 1922, farbt Baumwolle, Wolle und Seide gleich gut lebhaft grun im neutralen Glaubersalzbade.

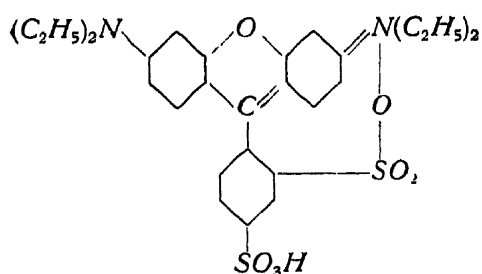
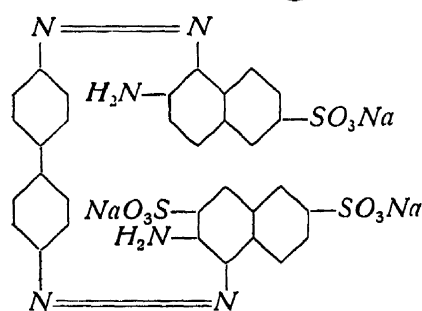
Brillantindigo Teig (*I G.*), 1909, ist 5,7,5′,7′-Tetrachlorindigo

Tetrachlordehydroindigoacetat

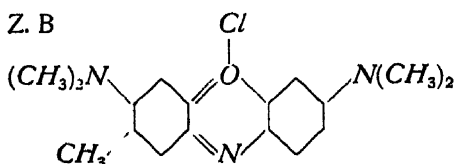
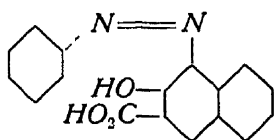
Nach *D R P* 237 262 werden in eine Suspension von 13 Tl Indigo und 60 Tl wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig, z B bei 10–30°, 23–25 Tl Chlor eingeleitet (*Friedländer* **10**, 364) Es entsteht eine gelbe braune Losung, aus der beim Verdunnen mit Wasser ein gelber Korper niedergeschlagen wird Dieser geht durch schwache Reduktionsmittel, z B Einleiten von schwefliger Saure, in Tri- bzw Tetrachlordehydroindigoacetat, durch starke Reduktion, z. B alkalische Hydrosulfitlosung, in eine Mischung von überwiegend Trichlorindigo mit Tetrachlorindigo bzw deren Leukoverbindungen über Reines Tetrachlordehydroindigoacetat erhalt man durch langeres Stehenlassen der ursprunglichen Reaktionslosung, z. B 48 h, in Form gelber Krystalle, deren Bisulfitverbindung beim Erwarmen, notigenfalls unter Zusatz von Salzsaure, Tetrachlorindigo liefert Blaues Pulver, in Wasser und Alkohol unloslich, farbt aus gelber Hydrosulfitkupe Baumwolle, Wolle und Seide reiner und echter blau als mit gewohnlichem Indigo. Der Farbstoff sublimiert in violetten Dampfen

Die Marke Pulver und Teig 4 B ist 5,7,5′,7′-Tetrabromindigo und wurde zuerst von ENGI 1907 erhalten durch Behandeln von Indigo mit Brom in der Wärme unter Verwendung von Nitrokohlenwasserstoffen als indifferenten Lösungs- bzw. Suspensionsmitteln nach *D. R P.* 193 438: Dianthrenblau oder Cibablau 2 B (*Ciba*) (*Friedlander* **9**, 523). Das *D. R. P.* 208 471 (*Ciba*) schlägt andere indifferente Verdünnungsmittel wie Eisessig und gechlorte Benzole vor (*Friedländer* **9**, 529) Das *D. R P.* 209 078 (*Ciba*) ersetzt Brom durch Chlorbrom unter Kühlung (*Friedländer* **9**, 530). Das *D. R. P* 205 699 (*Bayer*) verwendet Natriumbromid unter Verteilung des Indigos in *konz.* Schwefelsäure bei allmählicher Steigerung der Temperatur von unter 0° bis auf 50° Bromindigo FB in Teig (*I. G.*) (*Friedländer* **9**, 537). Das *D. R P* 225 227 (*M L. B*) verwendet Brom in Chlorsulfonsäure. In diese Losung wird unter Ruhren und Kuhlung der Indigo nach und nach eingetragen (*Friedländer* **10**, 382). Eigenschaften wie bei der vorhergehenden Marke.

Brillantine s. Kosmetische Präparate

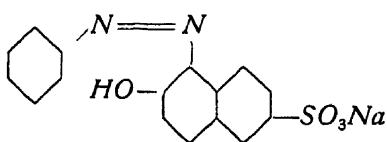
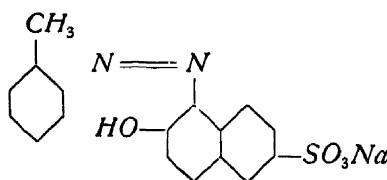
Brillantkitonrot B (*Ciba*), 1903 von STEINER aufgefundener Pyroninfarbstoff, dargestellt nach *D R P* 205 758 (*Friedländer* **9**, 216) durch Kondensation von Benzaldehyddisulfosäure mit 2 *Mol.* Diathyl-m-aminophenol zur Tetraäthyldiaminodioxytriphenylmethandisulfosäure, Schließung des Pyronrings durch Erhitzen der Leukodisulfosaure mit Schwefelsaure (66° *Bé*) auf uber 100° und Oxydation zum Farbstoff mittels Eisenchlorids in verdünnter schwefelsaurer Lösung bei 80°. Grüne, metallisch glänzende Blattchen, die zerrieben ein braunrotes Pulver darstellen. Farbt Wolle und Seide sehr gut gleich und ist alkaliecht Baumwolleffekte werden aus schwefelsaurem Bade kaum angefarbt. Wasch-, Schwefel- und Carbonisierechtheit sind gut Auch im Wolldruck verwendet auf Grund der Leichtlöslichkeit des Farbstoffes

Brillantkongo G und R (*I. G*), 1886 von KRUGENER aufgefundene substantive Disazofarbstoffe aus Benzidin bzw Tolidin und je 1 *Mol* Amino-R-Säure und BRONNER Saure *D R P.* 41095 (*Friedlander* **1**, 476) Braune Pulver, farben auf ungebeizte Baumwolle im Seifenbade ein lebhaftes Rot, feuriger als Kongo und etwas saure- und lichtechter als die Benzopurpurine. Die Wasch- und Chlorechtheit ist gering, die Alkali- und Bugelechtheit sehr gut, die Wollfarbung im neutralen Bade ist bemerkenswert licht-, wasch- und schwefelecht Die R-Marke wird auch von *Sandoz* hergestellt

Brillantkongoblau 5 R, 2 RW, 1910, und -violett R (*I. G.*), 1909, substantive Baumwollfarbstoffe von lebhaftem Ton und guter Lichtechtheit. Sie werden im Soda-Glaubersalz-Bade auf alle Pflanzenfasern, auch Kunstseide, gefärbt. Da sie Seide nur wenig anfarben, so finden sie auch für Halbseide Verwendung

Brillantkresylblau BB (*I. G.*), 1892 von BENDER aufgefundener basischer Oxazinfarbstoff, entstanden durch Einwirkung von Nitrosodialkyl-m-amino-p-kresol auf aromatische (m- oder p-) Diamine. *D R P.* 74918, 75234, 75243 (*Friedländer* **3**, 390, 392). Farbt tannierte Baumwolle licht- und waschecht; gern im Tanninatzartikel verwendet, da ein reines Weiß entsteht, ferner im Buntätzdruck, da der Farbstoff beständig gegen Hydrosulfit NF ist.

Z. B

Brillantlackrot R in Teig (*I. G.*), 1893, Pigmentfarbstoff aus Anilin und β-Oxynaphthoesäure. Im Handel als rote Paste, dient zur Herstellung feuriger Lacke, die sehr wasser- und spiritusecht, aber nicht ganz ölecht sind Besonders lebhaft ist der Kalklack. Ahnlich ist Brillantlackblau G extra. Brillantlackscharlach R extra ist gleich Baumwollscharlach.

Brillantlanafuchsin SL, 1909, BB, 1911, GG, 1912 (*I. G.*), gut gleichfärbende saure Wollfarbstoffe von ausgezeichneter Licht- und Bügelechtheit. Auch für die Seidenfarberei geeignet.

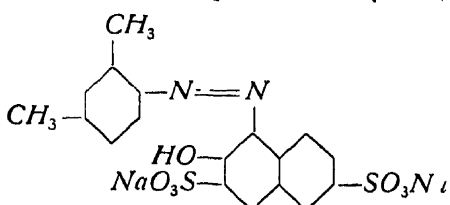
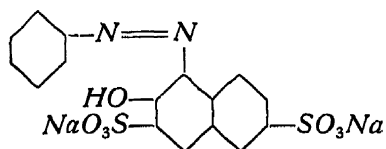
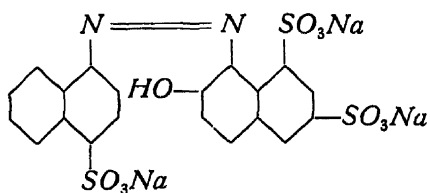
Brillantmaigrün (*I. G.*) ist ein reines Malachitgrün

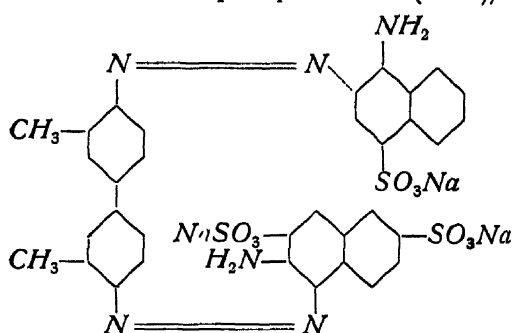
Brillantnaphtholblau B, R (*I. G.*), 1907, saure Azofarbstoffe fur Wolle, gut gleichfärbend, von lebhaftem Ton und lichtecht.

Brillantorange GN (*I. G.*), 1878 von GRIESS hergestellter saurer Azofarbstoff aus Anilin und β-Naphtholsulfosäure SCHAFFER. Feuriggrotes Pulver, in Wasser und Alkohol loslich, färbt Wolle und Seide im sauren Bade gut gleich, lichtecht, sehr dekatur- und carbonisierecht Dient auch zum Färben von Baumwolle, Jute und Cocos.

Brillantorange ON (*I. G.*), 1880, saurer Azofarbstoff aus o-Toluidin und β-Naphtholsulfosäure SCHAFFER. Scharlachrotes Pulver, in Wasser und Alkohol loslich, von ahnlichen Farbe- und Echtheitseigenschaften wie die Marke GN

Brillantorange RN (*I G.*), 1880, aus Xylidin und β-Naphtholsulfosäure S, hat ebenfalls ganz ähnliche Eigenschaften wie die Marke GN.

Brillantpatentblau A (*I. G.*), 1912, saurer Wollfarbstoff von lebhaftem Ton alkali-, wasch-, wasser- und walkecht, auch chrombestandig. Leicht loslich und gut gleichfärbend, daher für die Apparatefarberei geeignet. Auch im Woll- und Seidendruck verwendet, gut atzbar. Die Marke AR dient hauptsachlich im Tapetendruck

Brillantphosphin G, 3 G, 5 G, R (*Ciba*), 1907, basische alkylierte Acridinfarbstoffe, von reinem Ton, für Baumwolle, Jute, Leder, auch fur Kattundruck und Laugenreserve geeignet. G extra (*I G.*) ist eine reine Phosphinmarke, s Canelle

Brillantponceau (*I. G.*) sind 1878 von BAUM aufgefundene saure Azofarbstoffe für Wolle und Seide Brillantponceau G wird bereitet aus rohem m-Xylidin und roher β-Naphtholdisulfosäure R, die noch β-Naphtholmonosulfosaure S enthalt In Alkohol unlöslich.

Brillantponceau GG aus Anilin und β-Naphtholdisulfosäure R, *D. R. P.* 3229 (*Friedländer* **1**, 377). Rotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt schwefelechte Scharlachtöne, die aber nur mäßig licht- und walkecht sind.

Brillantponceau R—4R, 7R (*I. G.*), aus Naphthionsäure und β-Naphthol-γ-disulfosäure, 1878, *D. R. P.* 36491 (*Friedländer* **1**, 381), liefert klare, bläuliche Scharlach von besserer Lichtechtheit als die der vorigen Ponceau; mit Hydrosulfit NF ätzbar.

Brillantpurpurin 10B (*Ciba*) ist ein kupferechter Azofarbstoff, besonders für Halbwollfärberei.

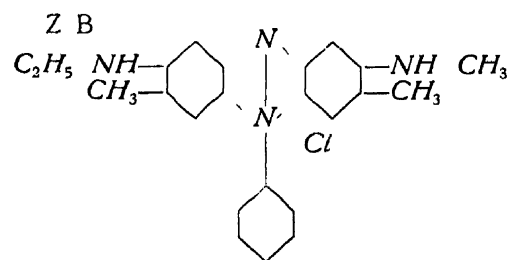
Brillantpurpurin R (*I. G.*), 1887 von KRÜGENER und BORGMANN hergestellter substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 *Mol.* Naphthionsäure und 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, *D. R. P.* 41095 (*Friedländer* **1**, 476). Rotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Für Apparatefärberei geeignet; lagerecht.

Brillantreinblau 5G (*I. G.*) entspricht Betaminblau 8G (*I. G.*, Bd. **II**, 302). Die Marken R, 1911, und 8G extra, 1912, sind besonders rein.

Brillantreingelb 6G extra (*I. G.*), 1910, direkter Baumwollfarbstoff von außergewöhnlich klarem Ton, noch grünstichiger als Thiazolgelb, sehr ausgiebig und gut lichtecht. Auch auf Seide und Glanzstoff erhält man volle schöne Gelb. Der Farbstoff ist nicht kupferempfindlich, durch Eisen wird der Ton stumpfer. Halbseide wird nahezu fadengleich gefärbt. Nur mit Chlorat ätzbar.

Brillantreingrün G (*I. G.*), 1907, substantiver Azofarbstoff, färbt außerordentlich lebhafte Grün auf Baumwolle im Salzbade, mäßig licht- und waschecht.

Brillantrhodulinfarbstoffe (*I. G.*) sind basische Azinfarbstoffe.

Brillantrhodulinblau R, 1921, dient besonders im Kattundruck, auch im Seiden- und Halbseidendruck. Die Färbung ist weiß ätzbar.

Brillantrhodulinrot B, 1894 von REYHER hergestellt durch Zusammenoxydieren des Indamins aus p-Aminoäthyl-o-toluidin und Methyl-o-toluidin mit Anilin, *D. R. P.* 88954 (*Friedländer* **4**, 404), oder durch Kondensation von Nitrosomonoäthyl-o-toluidin mit Phenyl- (bzw. p-tolyl-) -p-aminomonoäthyl-o-toluidin, *D. R. P.* 81963 (*Friedländer* **4**, 412). Violettbraunes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, in letzterem mit brauner Fluorescenz, färbt auf tannierter Baumwolle ein bläuliches Rot von guter Licht- und Waschechtheit. Auch für Wolle und Seide, ferner im Kattundruck. Da die Färbung beständig gegen Reduktionsmittel ist, läßt sich der Farbstoff auch im Buntätzdruck verwenden.

Brillantrhodulinviolett R aus Nitrosodialkylanilin und monosubstituiertem m-Toluylendiamin, *D. R. P.* 81963 (*Friedländer* **4**, 412), dient im Baumwolldruck und in der Baumwollfärberei auf Tanningrund.

Brillantsäureblau A (*I. G.*), von HERMANN 1888 hergestellter saurer Triphenylmethanfarbstoff, dargestellt nach *D. R. P.* 46384, 48523, 50286, 50293, 50440, 66791, 71156, 74014 (*Friedländer* **2**, 31, 37, 39, 41, 43, 44; **3**, 155, 159, 160), z. B.:

C_2H_5 / $C_6H_5CH_2$ —N—C_6H_4—C(OH)(—C_6H_4—N—C_2H_5 / $CH_2C_6H_5$)—C_6H_2(HO_3S)(OH)($SO_3Ca/2$)

1. Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit 2 *Mol* Äthylbenzylanilin; 2. Reduktion; 3. Diazotierung der Amino- und Verwandlung in die Oxyverbindung; 4. Sulfurierung; 5. Kalksalz; 6. Oxydation zum Farbstoff.

Die Marke B, 1910, farbt Wollseide fadengleich, ist wenig chromempfindlich und läßt sich mit Rongalit CW weiß atzen.

Die Marke EG, 1912, zeichnet sich durch sehr gute Alkali-, Carbonisier-, Wasch-, Dekatur- und Schwefelechtheit aus.

Die Marke FF, 1909, ist hervorragend klar und läßt Baumwolleffekte weiß.

Brillantsäureblau V (*I. G.*), gleichfalls 1888 von HERMANN entdeckt, wird ähnlich wie die A-Marke dargestellt, nur wird Diäthylanilin statt Äthylbenzylanilin verwendet. Dunkelblaues bis kupfrigrotes Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Wegen seines guten Gleichfärbens und seiner vortrefflichen Lichtechtheit in weitestgehendem Maße in der Wollstuckfärberei für sich allein und zur Erzeugung von Modefarben verwendet, ein ausgezeichneter Ersatz des alten Indigocarmins. Auch für beschwerte Seide, für Jute und Federn, künstliche Blumen, Tinten und Pigmentfarben verwendet. Die Farbe ist in künstlichem Licht grüner als im Tageslicht

Brillantsaureblau G (*Ciba*), 1924, ist ein saurer Triphenylmethanfarbstoff für Wolle und Seide, der seinen Farbton im künstlichen Licht nicht ändert

Brillantsäurecarmin 2 B, 6 B (*I G*) entspricht Amidonaphtholrot 2 B, 6 B (Bd. **I**, 348)

Brillantsäurecarmin 2 G entspricht Amidonaphtholrot G (Bd. **I**, 348).

Brillantsäuregrün 6 B (*I. G.*) entspricht Benzylgrun B (*Ciba*, Bd **II**, 289).

Brillantscharlach 3 R (*I. G*), saurer Azofarbstoff für Wolle und Seide von guter Lichtechtheit. Auch Alkali- und Saureechtheit sind gut, ebenso die Wasserechtheit auf Seide. Die Waschechtheit ist gering

Brillantschwarz B, BX, E (*I G*), 1885 von HOFFMANN und WEINBERG aufgefunden, entspricht Carbonschwarz B.

Brillantseidenblau 10 B Pulver (*I. G*), 1902, saurer Triphenylmethanfarbstoff von geringer Licht- und Waschechtheit, guter Säure- und Schwefelechtheit.

Brillantspritschwarz B, R, T (*I G*) sind Nigrosinmarken

Brillantsulfonrot B, 5 B, 10 B (*Sandoz*), 1899 von BONIGER hergestellte saure Monoazofarbstoffe aus 1-Amino-4-naphtholdisulfosaure, indem durch Eintragen von p-Toluolsulfochlorid oder Benzolsulfochlorid bei 70—80° die Toluol- oder Benzolsulfogruppe eingeführt wird *D R P* 120081 (*Friedlander* **6**, 865) Liefern auf Wolle im schwach sauren Bade sehr gut gleichfarbende bläuliche Scharlach von guter Lichtechtheit.

Brillanttuchblau R (*I G*), 1913, saurer Azofarbstoff für Wolle und Halbwolle. ABA und AER sind Mischungen

Brillantviktoriablau BR (*Geigy*), RB (*Ciba*), 1907, basischer Triphenylmethanfarbstoff fur Wolle, Seide und Baumwolle Reiner als Viktoriablau und alkaliechter.

Brillantwalkblau B (*I G.*), 1904, saurer Triphenylmethanfarbstoff von lebhaftem Ton und guter Walkechtheit für Wolle, Seide und Halbwolle, erstere im essigsauren, letztere im neutralen Bade zu farben.

Die Marke FF, 1913, ist noch klarer im Ton. Baumwolle wird nur wenig, Seide gleich tief wie Wolle angefärbt.

Brillantwalkgrün B (*I G.*) entspricht Benzylgrün B (*Ciba*, Bd. **II**, 289).

Brillantwalkrot B, G und R (*I. G*), 1913, saure Wollfarbstoffe, die ein lebhaftes, sehr wasch-, walk- und schwefelechtes Rot ergeben und sich besonders für Effektfäden in Flanellen und Decken eignen

Brillantwollblau B extra (*I. G.*), saurer Diphenylnaphthylmethanfarbstoff für Wolle, Seide, Halbwolle und Wollseide, walk- und reibecht. Baumwolleffekte bleiben weiß

Die Marke G extra hat ähnliche Eigenschaften.

Die Marken FFB extra und FFR extra, 1911, sind sehr alkaliecht und eignen sich mit Essigsäure oder oxalsaurem Ammoniak für direkten Wolldruck.

Brillantwollscharlach P 5 R entspricht Brillantcochenille 2 R, 4 R (Bd. **II**, 661).

Ristenpart

Britanniametall. Antimon-Zinn-Legierungen, ursprünglich aus 91–94% Zinn und 9–6% Antimon, jetzt fast immer mit Zusatz von Kupfer bis zu 3%, oft auch noch etwas Zink, Blei oder Wismut enthaltend, werden als Britanniametall bezeichnet; die Legierungen der oben angegebenen Zusammensetzung sind durch Walzen, Pragen, Drücken zu verarbeiten und dienen zur Herstellung von Tafelgeschirr, Kunstgegenständen u a. Einen geringeren Zinngehalt haben die Britanniagußmetalle. Einzelne Arten tragen besondere (vielfach Phantasie-) Namen Die nebenstehende Zahlentafel gibt einige Beispiele.

Bezeichnung	*Sn* %	*Sb* %	*Cu* %	
Metal argentin	93,3	2,0	–	
	94,5	5,0	0,5	*Bi* 0,7
	94,5	0,5	5,0	
Kaiserzinn	93	5,4	1,6	–
Britannia-(Blech)	93,7	3,8	2,5	–
	92,0	6,0	2,0	–
	90,6	7,8	1,6	–
Tutania deutsch	91,4	–	0,7	*Pb* 7,6
Pewter	rd. 90,0	6–7	2–3	*Bi*, *Zn*
Fur Loffel u s w	88 4	8,7	2,9	
	85,5	14,4	0,2	
	84,5	5,0	3,7	*Zn* 1,5, *Bi* 4,9
Gußmetall	88,4	8,7	2,9	–
	82,0	16,0	2,0	–
Ashberrymetall	79–80	14–15	1–2	*Ni* 2–3, 1–2 *Zn*
Minofor	68,5	18,2	3,3	–

Britanniametall wird auch in verschiedenen Zusammensetzungen als Lagermetall benutzt, bzw konnen manche Lagermetalle als Britanniametall angesprochen werden (s Lagermetalle).

Literatur: P REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen Leipzig 1926 – LEDEBUR-BAUER, Die Legierungen in ihrer Anwendung fur gewerbliche Zwecke Berlin 1919 - HIORNS, Les alliages métalliques Paris 1900

E H Schulz

Brolon-Kapseln s. Cellulosehydratfolien

Brom, *Br,* Atomgewicht 79,92, ist eine sehr leicht bewegliche Flussigkeit von schwarzer, in sehr dünnen Schichten von 0,05–0,1 *mm* blutroter Farbe D_t 3,187 (1–0,001086 *t*), Kp_{760} 58,7° Bei Abkuhlung hellt sich die Farbe etwas auf, und bei –7,3° erstarrt das Brom zu einer blättrig krystallinischen Masse, die in ihrem Aussehen an Jod erinnert Ein Gehalt an Chlor drückt den Erstarrungspunkt

stark herab. Spezifische Wärme für flüssiges Brom 0,1071, Verdampfungswärme pro 1 *kg* beim *Kp* 45,6 *Cal.*, Schmelzwärme 16,1 *Cal.*

Dampfdruck °	0	10	20	30	40	50	58,7
mm	66	109	173	264	392	564	760

Mit Wasser bildet Brom eine Verbindung: Hyacinthrote, oktaedrische Krystalle von der Formel $Br_2 + 8 H_2O$, D^4 1,49, *Schmelzp.* 7°. Bei −5° zerfallen die Krystalle in ein Gemisch von Eis und Brom.

1 *l* Wasser löst bei *t*° *g* Brom

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
g	41,5	37,5	35,3	34,0	34,5	35,3	28,3	19,3	11,3	5,0	0,0

Durch die Gegenwart von Chlor und Salzen wird die Löslichkeit von Brom in Wasser erheblich beeinflußt, u zw enthalt 1 *l* bei Anwesenheit von

5	10	15	20	25	*g* Chlor
44	52	60	67	73	*g* Brom,

bei Gegenwart von je 1 *Mol.*

Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	$NH_4C_2H_3O_2$	KBr
24	77,7	56	61	82,2	340,5	122,5 *g*.

Dampfdruck des mit H_2O gesättigten flüssigen Broms bei:

°	0	10	20	30	40	50	53,5
mm	70	118	190	295	447	650	760

Dichte der Lösungen von Brom in Wasser bei:

10,72	19	31,6	*g* im *l*
1,009	1,015	1,0237	.

Sehr leicht löslich ist Brom in Arsenchlorid, Sulfurylchlorid, schwefliger Säure, Salzsäure und vielen anderen Flüssigkeiten; mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar. In *konz* Schwefelsäure ist Brom fast unlöslich.

Von technischem Interesse ist die Löslichkeit des Broms in Endlauge. Sie beträgt fur 1 *l* bei:

2	10	20	30	40	50	55°
64,4	64,0	63,6	63,2	60,8	60,0	58,4 *g*

Die Löslichkeit von Wasser in Brom ist sehr gering und nicht ganz sichergestellt; nach WILDERMANN lösen 100 *Mol.* Brom 0,4 *Mol* H_2O.

Spez. Gew von Chlor-Brom. Die Dichte der Mischungen von Chlor und Brom beträgt $3{,}19 - 0{,}0374\,n - 0{,}0033\,t$, wobei *n* den Prozentgehalt an Chlor und *t* die Temperatur über 0° bezeichnet BALARD, der das *spez Gew* des Broms mit 2,966 bestimmte, hat hiernach offenbar ein Brom mit etwa 3,7% Chlor in Handen gehabt.

Mit flussigem Chlor mischt sich Brom in allen Verhaltnissen. Siedepunkte und Zusammensetzungen verhalten sich zueinander wie folgt

10	20	30	40	50	58,7	°
18,6	14,1	9,9	6,0	2,4	0,0	% Chlor

Der mit den flussigen Gemischen im Gleichgewicht stehende Dampf enthalt etwa 5,2mal mehr Chlor, d. h

$$5{,}2\ \frac{\text{Chlor}}{\text{Brom}}\ (\text{flussig}) = \frac{\text{Chlor}}{\text{Brom}}\ (\text{Gas})$$

Brom ist chemisch sehr stark aktiv Mit Phosphor, Schwefel, Antimon, Arsen und Zinn verbindet es sich sehr heftig, unter Umständen unter Feuererscheinung, ebenso mit metallischem Kalium, wahrend Natrium erst bei 200° auf Brom reagiert Mit Wasserstoff verbindet sich Brom beim Erhitzen langsam, schneller unter der Einwirkung von Licht Technisch wichtig ist, daß Eisen auch von trockenem Brom langsam angegriffen wird, vermutlich infolge eines gewissen, wenn auch nur sehr geringen Wassergehalts, und daß deshalb Brom nicht wie Chlor in eisernen Flaschen versendet werden kann. Flüssiges Brom, auf die Haut gebracht, verursacht sehr

bösartige, schlecht heilende Wunden Bromdampf-Luft-Gemische von 1 100000 wirken bereits stark ätzend und die Schleimhäute angreifend, Mischung von 1 · 10000 ist lebensgefährlich.

Geschichtliches Das Brom wurde 1826 von ANTOINE JEROME BALARD in Montpellier in den Mutterlaugen der Mittelmeersalinen entdeckt Der von ihm gewählte Name „Muride“ wurde auf Anregung der Pariser Akademie durch „Brom“, abgeleitet von βρῶμος (Gestank), ersetzt. Gleichzeitig mit BALARD hatte auch LIEBIG das Brom in Händen, erkannte aber seine elementare Natur nicht, sondern hielt es für eine Mischung von Chlor und Jod Zuerst wurde das Brom in größeren Mengen lediglich als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Kelp auf Jod gewonnen, später erst aus Seesalinenmutterlaugen Seit 1846 gewinnt Nordamerika aus den Mutterlaugen der dortigen Salinen Brom, 1865 setzte die Bromfabrikation in Staßfurt ein; seitdem ist das Übergewicht der deutschen Bromproduktion immer mehr entscheidend geworden.

Vorkommen. Das Brom kommt in der Natur nicht im freien, sondern nur gebundenen Zustande vor. Nach J A. L. VOGTS enthält die Erdrinde insgesamt 0,001%. Fast überall ist das Brom in gewissem Maße ein Begleiter des Chlors. Das Ozeanwasser mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von 1 *kg* KCl, 3,3 *kg* $MgCl_2$, 2,3 *kg* $MgSO_4$, 1,4 *kg* $CaSO_4$, 28,5 *kg* $NaCl$ im m^3 enthält in Form von Bromiden 70 *g* Brom, d. h. bei rund 1000 Million. km^3 · 70 Billionen *t* Brom. Das Tote Meer mit einer Dichte von 1,2 enthält im m^3 bei 90 *kg* $NaCl$, 12 *kg* KCl, 30 *kg* $CaCl_2$, 127 *kg* $MgCl_2$, 1 *kg* $CaSO_4$ 3,85 *kg* $NaBr$ entsprechend 3,0 *kg* Brom. Auch alle übrigen Salzseen und die Solquellen, insbesondere die von Heilbrunn, Kreuznach, Kissingen, Bourbonne (Frankreich), Northwich (England), Michigan, Westvirginien, Ohio, Pennsylvanien, enthalten mehr oder weniger Brom. Silbererze von Mexiko und Chile enthalten neben $AgCl$ auch $AgBr$ als Bromit (Bromargyrit), Megabromit, Mikrobromit. Die Seepflanzen und Seetiere assimilieren das Brom stärker als Chlor. Der Farbstoff der Purpurschnecke, der Bromindigo, enthält annähernd 40% Brom. Alle in den natürlichen Salzlagerstätten vorkommenden Chloride enthalten Brom, u. zw.. Carnallit 0,2–0,4%, Sylvin 0,2–0,44%, Steinsalz bis zu 0,04% Brom Das für die Technik wichtigste Vorkommen sind die deutschen Kalisalzlagerstätten

Technische Gewinnung. Nur im historischen Interesse mag die Methode nicht unerwähnt bleiben, die BALARD angewendet hat und die darin bestand, daß er in seine Lauge Chlor einleitete, bis die Färbung der Lauge ein Maximum erreicht hatte Die Laugen wurden dann mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wurde mit Ätzkali neutralisiert, das Ganze zur Trockne gebracht, geglüht und das erhaltene Produkt mit $^1/_3$ Braunstein unter Zugabe von Schwefelsäure erhitzt, wobei das Brom überdestillierte

Darstellung Alle Verfahren und Apparate gehen darauf aus, das in den Laugen enthaltene gebundene Brom in Freiheit zu setzen und mit direktem Dampf auszutreiben, wobei ein chlorhaltiges Rohbrom sowie ein brom- und chlorhaltiges Wasser als Destillat erhalten werden.

Für die fabrikmäßige Gewinnung kommen Mutterlaugen in Betracht, die bei der Verarbeitung der natürlichen Kalirohsalze, in der nordamerikanischen Salinenindustrie sowie bei der Seesalzgewinnung anfallen In 1 *l* sind enthalten

	$NaCl$	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaCl_2$	Br
1	12 *g*	14 *g*	348 *g*	50 *g*	–	2–4,5 *g*
2	38 „	45 „	270 „	50 „	–	1,5–2 „
3	232 „	102 „	22 „	20 „	–	3–4,5 „
4	67 „	42 „	198 „	153 „	–	3,9 „
5	111 „	157 „	44 „		135 *g*	etwa 4 „
6	7 „	6 „	167 „		400 „	11,6 „

1–3 sind Laugen, wie sie in der Kaliindustrie anfallen und auf Brom verarbeitet werden, u zw 1 normale Carnallitendlauge, 2 Carnallit-Hartsalzmutterlauge, 3 Mutterlauge aus der Verarbeitung von Sylvin. 4 ist eine Seesalinenmutterlauge, 5 eine natürliche Sole aus Ohio (U S.A) und 6 eine Salinenmutterlauge, ebenfalls aus Amerika

Die vornehmste und bis auf weiteres unerschöpfliche Quelle bilden die Laugen zu 1. Daneben fangen auch die Laugen zu 2 und 3 an, eine mehr oder weniger

erhebliche Rolle zu spielen. Laugen wie 4 wurden während des Krieges in Afrika in erheblichen Mengen verarbeitet. Dahin gehören wohl auch die bei Sebkha el Melah angetroffenen Laugen. Laugen wie 5 und 6 bilden die Grundlage für die recht erhebliche nordamerikanische Bromindustrie.

Intermittierend arbeitende Verfahren. Der Initiative von ADOLF FRANK ist die erste Erzeugung von Brom in großem Maßstabe zu verdanken. Sehr bald bildete sich ein Apparatetyp heraus, der einige Zeit die sich dann schnell entwickelnde Bromindustrie in Deutschland und wohl auch in Amerika beherrscht hat und erst vor wenigen Jahren, wenigstens in Deutschland, ausgestorben ist.

Der Apparat bestand aus einer aus säurefesten Steinplatten zusammengesetzten großen Kufe, in der die bromhaltige Endlauge mit Braunstein, Schwefelsäure und Dampf abgetrieben wurde. Die abziehenden Dämpfe, bestehend aus Brom, etwas Chlor und Wasserdampf, wurden in Steinzeugschlangen kondensiert, wobei sich in 2 Phasen chlorhaltiges Brom einerseits und chlor-brom-haltiges Wasser (Sauerwasser) andererseits abschieden. Die überschüssigen Dämpfe wurden auch durch mit Wasser berieselte Eisenspäne von Brom und Chlor befreit (vgl. Abb. 266). Das gewonnene Rohbrom wurde, wie später gezeigt werden wird, raffiniert, d. h. vom Chlor befreit. Später ging man dazu über, an Stelle von Braunstein und Schwefelsäure Chlor zur Freimachung des Broms zu verwenden. Ausführliche Beschreibung in K. KUBIERSCHKY Die deutsche Kaliindustrie, S. 61.

Kontinuierlich arbeitende Verfahren. Die prinzipiellen Nachteile des intermittierenden Verfahrens machten sich bei der besonderen Natur des zu gewinnenden Stoffes von Anfang an deutlich bemerkbar, und deshalb tauchten schon frühzeitig Vorschläge auf, den Arbeitsgang der Bromgewinnung kontinuierlich zu gestalten. Das erste dauernd brauchbare Verfahren war das der VEREINIGTEN CHEMISCHEN FABRIKEN (*D. R. P.* 9353). Der für dieses Verfahren konstruierte Apparat, der noch heute bei einigen Fabriken in Gebrauch ist, hat etwa die in Abb. 266 wiedergegebene Form angenommen.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem aus Sandstein oder Granitplatten zusammengebauten, quadratischen und entsprechend verankerten Turm *a*, dem die Lauge, auf 60—80° vorgewärmt, durch das obere Rohr *b* gleichmäßig zugeführt wird. Sie rieselt, nachdem sie durch den Verteiler *c* hindurchgegangen ist, in dem Turm nieder, der mit Steinzeugröhrchen, Platten oder ähnlichem

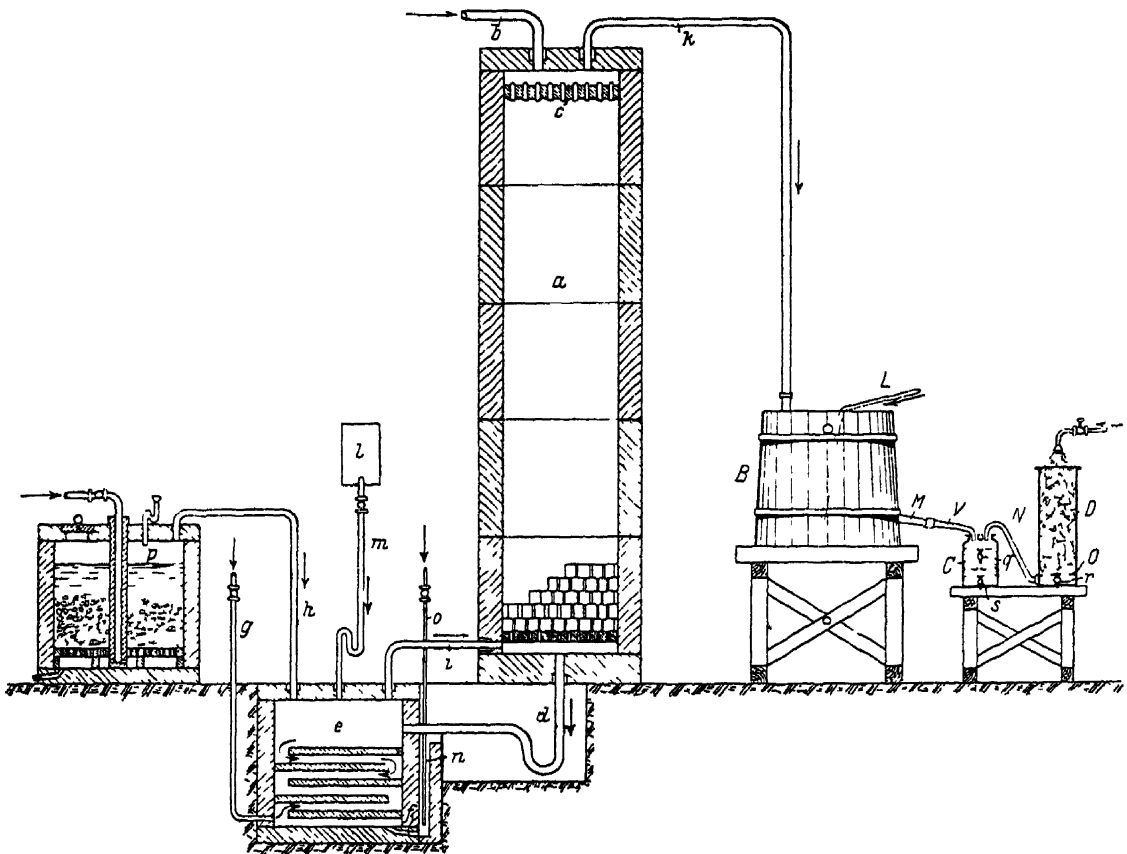



Abb. 266. Kontinuierlicher Apparat zur Gewinnung von Brom.

Füllmaterial ausgesetzt ist, und begegnet hier einem von unten kommenden Strom von Dampf und Chlor. Die bei *d* abziehende Lauge, die noch erhebliche Mengen freier Halogene enthält, fließt nach der Kufe *e* über, die mit Steinplatten so ausgesetzt ist, daß die Lauge bis nach dem Austrittsrohr *f* einen Zickzackweg gehen muß, auf dem sie dem von *g* her zuströmenden Arbeitsdampf begegnet. Dieser Dampf, soweit er sich nicht in der Kufe *e* kondensiert hat, tritt zusammen mit dem von *p* durch *h* kommenden Chlor durch das Rohr *i* nach dem Turm *a* über. Aus dem Turm *a* selbst entweicht oben durch Rohr *k* dauernd eine Mischung von Chlor, Brom- und Wasserdampf. Diese Dämpfe werden, soweit kondensierbar, in der im Bottich *B* befindlichen, durch Wasser gekühlten Steinzeugschlange *L* niedergeschlagen; durch *M* entweicht dann ein Gemisch von chlorhaltigem Brom, von einer wässerigen Lösung von Brom und Chlor und einem Gasgemisch von Luft, Chlor und Bromdampf. Der Vorstoß *V* ist zweckmäßig von Glas, um den Vorgang gut beobachten zu können. In der Sammelflasche *C* schlagen sich die beiden Flüssigkeiten nieder, während die Gase durch Bleirohr *N* nach dem Steinzeugtopf *D* entweichen, der mit lockeren Eisenspänen bis zu dem falschen Boden *O* angefüllt ist und von oben her durch kaltes Wasser berieselt wird, so daß die entweichenden Chlor- und Bromdämpfe als wässerige Eisenverbindung niedergeschlagen und durch Hahn *r* abgezogen werden. An Stelle des Hahnes kann auch ein Siphonablaufrohr angebracht werden. Das Rohbrom mit einem Gehalt von 2–4% Chlor wird durch Hahn *s*, die wässerige Chlor-Brom-Lösung, das sog. Sauerwasser, durch Hahn *q* abgelassen. Sauerwasser, welches hier übrigens in sehr viel geringerer Menge (0,5–2 *l* pro 1 *kg* Rohbrom gegen 10–15 *l* nach dem Verfahren von FRANK) auftritt, sowie die Eisenlauge werden dem Apparat zweckmäßig von dem Gefäß *l* aus durch Rohr *m* gleichmäßig zugeführt, sofern sie nicht durch eine Rohrleitung von *r* und *q* direkt nach *e* übergeführt werden. Die Eisenlauge kann auch mit zur Raffinierlauge geschlagen werden. Der Abflußkanal für die entbromte Lauge *n*, der ebenso wie die Steinkufe *e* stets mit Lauge gefüllt sein soll, gibt leicht dazu Veranlassung, daß die in *n* hochsteigende Lauge geiserartig aufkocht und die Kufe *e* leersaugt. Um diesem Übelstande abzuhelfen, wird durch das Rohr *o* eine geringe Menge kalten Wassers zugeführt. Zur Zeit dürfte wohl kaum noch mit Braunstein und Schwefelsäure, wie es in der Abb. 266 dargestellt, sondern nur noch mit Chlor gearbeitet werden.

Mit der Einführung des kontinuierlichen Verfahrens drängte sich ohne weiteres der Gedanke auf, die in den mit 115–120° abfließenden Laugen enthaltene Wärme zur Vorwärmung der frisch zuströmenden Lauge zu benutzen. Eine einfache Anordnung bestand und besteht noch bei einigen Werken darin, daß die heißen Laugen durch eine gut abgedeckte Grube abfließen, in die ein System von gußeisernen Röhren (ev. Rippenröhren) eingelegt wird. Die hierbei erreichbare Vorwärmung geht bis etwa 60°. Eine vollkommenere Vorwärmung (bis 80° und darüber) wird erreicht durch die aus ineinandergeschobenen Röhren und Rohrsystemen bestehenden Wärmeaustauscher, in denen die anzuwärmende und die Wärme abgebende Lauge sich im Gegenstrom bewegen. Bedingung für die Benutzung solcher diffizilerer Apparate ist allerdings, daß die entbromten Laugen vollkommen frei von Halogen und neutral sind (vgl. S. 673).

Solange das flüssige Chlor noch verhältnismäßig teuer war, waren die Bestrebungen, das in den Laugen enthaltene Brom elektrolytisch freizumachen, naheliegend. Nachdem aber inzwischen der Preis des flüssigen Chlors stark zurückgegangen ist, und nachdem eine normale Bromfabrik bei einer Jahresproduktion von 80 000 *kg* für Chlor nur etwa 16 000 M. jährlich aufzuwenden hat, besteht kaum noch das Interesse, selbst wenn aus diesem Betrage noch ein kleiner Bruchteil gespart werden könnte, einen elektrolytischen Betrieb mit seinen Unbequemlichkeiten einzugliedern.

Von den verschiedenen elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung von Brom[1] sind die Verfahren von HÖPFNER (*D. R. P.* 30222), NAHNSEN (*D. R. P.* 53395), PEMSEL (*D. R. P.* 145 879), RINCK (*D. R. P.* 182 298) über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen. Die Verfahren von WÜNSCHE-SAUERBREY (*D. R. P.* 139 661 und 140 274), MEHNS (*D. R. P.* 134 975) sowie das Verfahren von KOSSUTH (*D. R. P.* 130 644) sind eine Zeitlang im Großbetriebe angewendet, aber schließlich wieder verlassen worden. Nach letzterem Verfahren konnten aus einer normalen Endlauge etwa 60% des darin enthaltenen Broms mit einem Aufwand von 3 *kWh* pro 1 *kg Br* gewonnen werden und einem Gehalt von 0,6% Chlor.

[1] Nähere Angaben finden sich bei MAX MITREITER, Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie. Monographie über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Bd. XX, Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1910, und MAX SCHLOTTER, Elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Monographie über angewandte Elektrochemie. Bd. XXVII, Wilhelm Knapp, Halle 1907.

Reinigung. Da Rohbrom kaum noch handelsgängig ist, muß es raffiniert, d. h vom Chlor befreit werden. Es wird zu diesem Zweck mit Eisenlauge oder Bromcalciumlauge (Raffinierlauge) überschichtet und durch Einleiten von Dampf das chlorfreie Brom abgetrieben Diese Laugen werden hergestellt, indem man in offenen Steinzeuggefäßen unter Umrühren in Eisenspäne oder Kalkmilch Brom bis zur Sättigung einträgt. Die fertigen Lösungen dürfen eine Dichte von 1,4–1,5 haben. Die zur Raffinierung erforderliche Menge ergibt sich aus dem ev. analytisch besonders festzustellenden Chlorgehalt des Rohbroms und dem Bromgehalt der Raffinierlauge.

Das Raffinieren kann in einem Apparat vorgenommen werden, der ähnlich dem Bromgewinnungsapparat nach FRANK gebaut wird Da die immerhin ziemlich große Steinkufe nicht ganz leicht gegen das chemisch sehr aktive und außerordentlich dünnflüssige Brom abzudichten ist und es aus Sicherheitsgründen nicht ratsam ist, allzu große Mengen Brom auf einmal zu raffinieren, hat sich ein kleinerer Raffinierapparat teilweise eingeburgert und gut bewährt, den Abb. 267 zeigt.

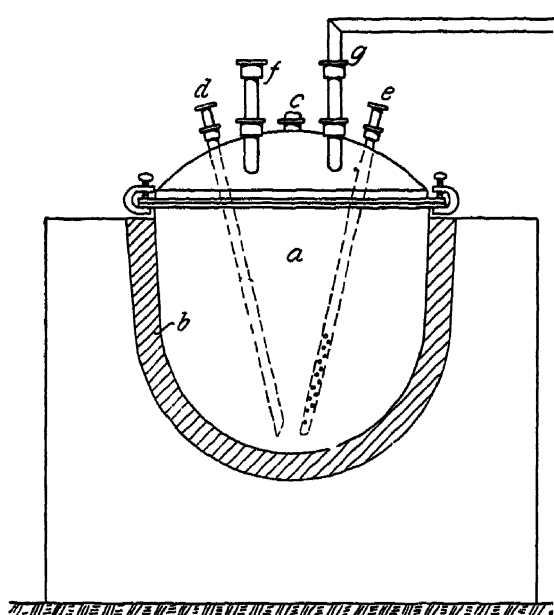



Abb 267 Raffinationskessel fur Rohbrom

Das Raffiniergefaß besteht hier aus einem Kessel *a* aus saurefestem Steinzeug, der mit Drahtgeflecht umsponnen und in ein in einem festen Mauersockel befindliches Sandbett *b* verlagert ist. Der Deckel ist dicht aufgeschliffen und wird durch Spannschrauben am Rande festgehalten. Fullung und Entleerung des Kessels erfolgt durch Rohr *d*, Dampfzufuhrung durch das unten verschlossene, aber unten mit feinen Lochern versehene Steinzeugrohr *e*; *f* und *g* dienen zur Abfuhrung der Dampfe, die dann weiter in der in Abb. 266 dargestellten Vorrichtung kondensiert werden An *f* ist noch eine weitere in der Abbildung nicht dargestellte Kuhlschlange und Sammelflasche angeschlossen Im ubrigen ist der Gang der Raffination ja klar, und die in der Kufe bzw Kessel verbleibenden, meist noch stark bromidhaltigen Losungen werden zusammen mit der Rohlauge aufgearbeitet. Das Abfullen des raffinierten Broms findet gleich an Ort und Stelle in die Versandflaschen statt, die auf einer Wage unterhalb *q* (Abb 266) stehen Die Belastigung durch das abzufullende Brom ist nicht allzu groß, da die hierbei sich entwickelnden Dampfe mit Vorliebe zu Boden sinken und bei entsprechender Ventilation leicht abziehen Immerhin hat sich bei einigen Fabriken ein Abfullapparat bewahrt, bei dem das in die Flaschen zu fullende Brom nicht gewogen, sondern mit entsprechend großen, mit Hahnen versehenen Glaspipetten abgemessen wird, und bei dem die ganze Arbeit des Abfullens in einem geschlossenen Glaskasten vor sich geht, der mit dem Schornsteinzug in Verbindung steht (s MITREITER, Gewinnung des Broms S 52–54)

Das auf die eine oder andere Weise raffinierte Brom hat noch einen Chlorgehalt von 0,1–0,3%. Die geringen Mengen Brom, die absolut chlorfrei verlangt werden, mussen entweder nochmals auf die angegebene Weise raffiniert werden, oder das Brom wird mit einer entsprechenden Menge Bromsalzlosung (Raffinierlauge) ausgeschuttelt. Diese unbequeme und nicht ungefahrliche Arbeit des Ausschuttelns laßt sich leicht dadurch umgehen, daß das zu raffinierende Brom in einem geeigneten, unten mit Hahn versehenen Gefaß aus Glas oder Steinzeug mit einer entsprechenden Menge Raffinierlauge uberschichtet und nach einmaligem leichten Umruhren des Inhaltes mit einem Glasstab ein paar Tage der Ruhe uberlassen bleibt Da an der Grenzschicht das Chlor abgebende Brom schwerer wird und nach unten sinkt, die daruber befindliche Brom abgebende wasserige Flussigkeit aber leichter wird und sich deshalb immer erneuert, so geht der beabsichtigte Austausch des Chlors aus dem Brom gegen das Brom aus der Raffinierlauge bei angemessener Zeit ganz ohne Ruhren zu Ende

Verfahren nach KUBIERSCHKY. Der 1907 angewendete und seitdem allmahlich am weitesten verbreitete Bromapparat ist der von KUBIERSCHKY (Abb 268). Der Apparat besteht im wesentlichen aus der Abtreibkolonne *A*, die aus Kieselsandstein, Granit oder Volviclavaplatten zusammengebaut ist, aus der Kühlschlange *C*, aus der Scheideflasche *E*, aus dem Raffinierturm *F*, aus der Kühlschlange *D*, aus der Sammelflasche *G*, aus dem Eisentopf *L*, aus dem Neutralisationstopf *O*, aus dem Wärmeaustauscher *M*, dem Aufsatz A_1 und dem Turmchen *B*

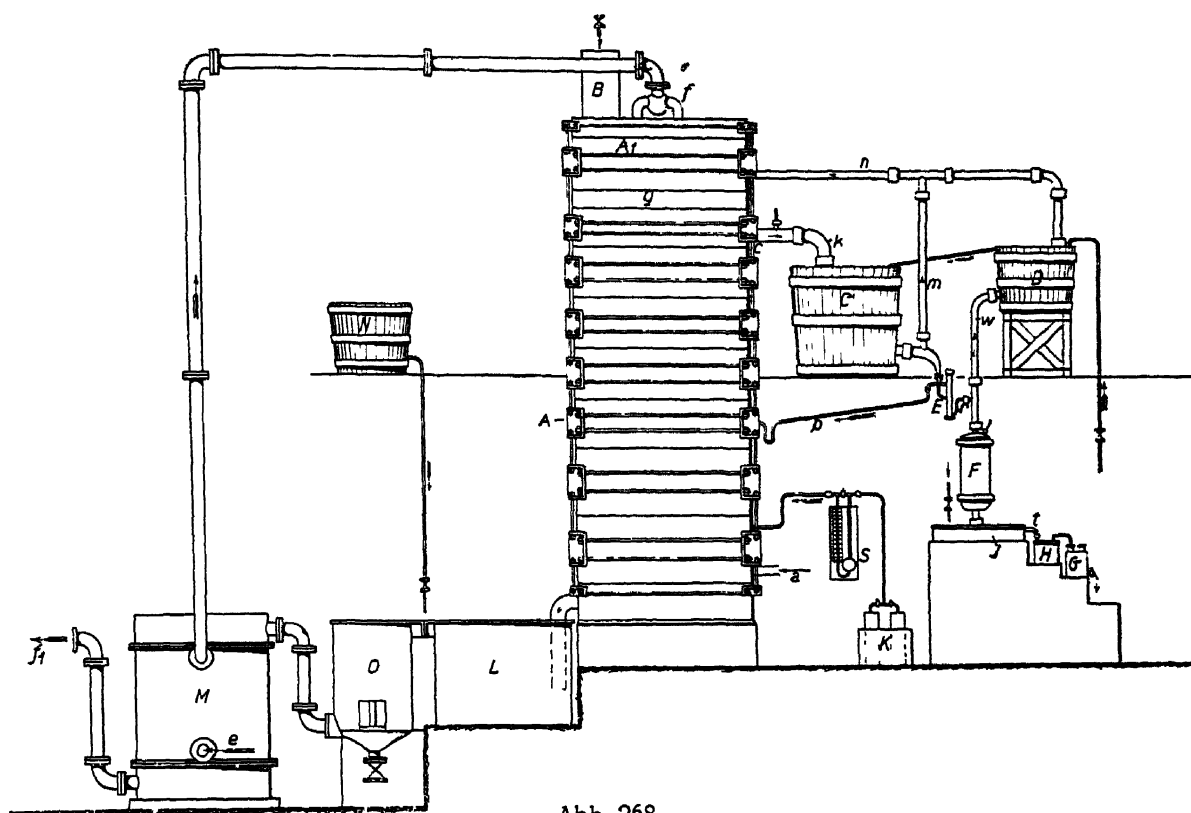
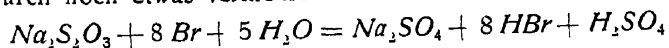



Abb. 268.
Apparat von KUBIERSCHKY zur Gewinnung von Brom

Die im Warmeaustauscher auf etwa 80° vorgewarmte Lauge tritt bei *f* in den oberen Teil des Turmes A_1 ein, der mit ROHRMANN-Platten ausgelegt ist, geht dann durch die Zwischenplatte *g*, die mit Steinzeugkappen ausgesetzt ist, die konstruktiv so durchgebildet sind, daß sie nur Lauge durchlassen, nach dem Turm *A*. Der Turm *A* besteht ganz oder zum Teil aus Kammern, die nach Abb. 269 (*D R P* 194 567) mit LUNGE-ROHRMANN-Platten *a, a* und Steinzeugrohren *b, b* ausgesetzt sind Jede Zwischenplatte *d* enthalt mehrere Durchlasse *c*, die mit einer Steinzeugkappe *e* so zugedeckt sind, daß lediglich die Lauge durch die Zwischenplatte direkt hindurchtreten kann Die niederrieselnde Lauge begegnet einem von der Chlorflasche *K* kommenden Strom von Chlor, der durch den Stromungsmesser *S* geht, und einem von *a* kommenden Strom von Dampf Durch beide Arbeitsmittel wird die Lauge fast vollstandig (praktisch 90 – 95 %) vom Brom befreit Die entbromte Lauge, die noch etwa 40 *mg* freies Brom und eine geringe Menge freier Salzsaure enthalt, geht in den gußeisernen Topf *L*, der mit Eisenspanen angefullt ist Um die letzten Spuren von freiem Halogen zu binden, fließt von *N* her in gleichmaßigem Strom eine Losung von Natriumthiosulfat zu Der Sauregehalt der Lauge wird hierdurch noch etwas vermehrt

$$Na_2S_2O_3 + 8\,Br + 5\,H_2O = Na_2SO_4 + 8\,HBr + H_2SO_4$$

Zur vollstandigen Neutralisation durchfließt die Lauge den mit grobstuckigem Magnesit oder Kalkstein angefullten Topf *O* und geht dann nach dem Warmeaustauscher *M*, warmt die von einem Hochbassin durch *e* zustromende frische Lauge auf etwa 80° vor, um endlich bei f_1 abzufließen

Soll die entbromte Endlauge weiter verwendet werden, etwa zur Gewinnung von geschmolzenem Magnesiumchlorid, so empfiehlt es sich, an Stelle der Neutralisation mit Eisen, Magnesia und Thiosulfat Soda, ev mit einem geringen Zusatz von Thiosulfat, anzuwenden Die hierdurch entstehenden Kosten sind nur gering

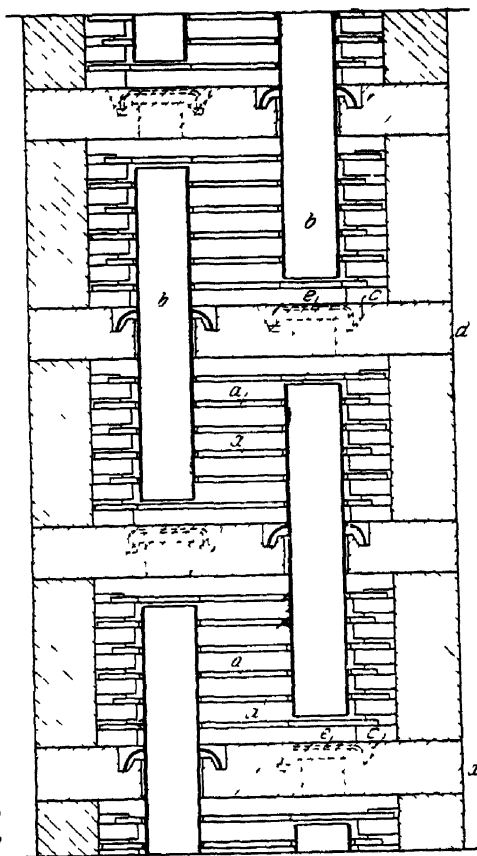



Abb 269. Abtreibekolonne fur Brom nach KUBIERSCHKY

In der untersten Kammer des Turmes *A* befindet sich reiner Wasserdampf, der sich in den nach oben folgenden Kammern zuerst mit dem Chlor und Brom beladt, die der niederrieselnden Lauge noch anhaften Das von der Chlorflasche *K* kommende Chlor treibt systematisch mit dem Dampf zusammen das Brom aus der Endlauge aus und nach der obersten Kammer. Trotzdem Bromdampf 10mal so schwer wie Wasserdampt und doppelt so schwer wie Chlordampf ist, kann zum Unterschiede von anderen Kolonnensystemen ein Niedersinken schwererBromdampfe in die unteren Turmteile nicht eintreten, und es wird erreicht, daß bei *i* durch das Steinzeugrohr *k* fast reiner Bromdampf, gemischt mit sehr wenig Wasserdampf und Chlor, entweicht In das Rohr *k* ist ein Thermometer eingebaut, nach dessen Anzeige (etwa 80°) die Dampfzufuhr bei *a* reguliert wird In der Kuhlschlange *C* schlagen sich die kondensierbaren Dampfe nieder, die geringen Mengen unkondensierbarer Gase entweichen durch *m* und *n* nach dem Turmaufsatz A_1, um dort an die frische zufließende Lauge die unvermeidlich mitgehenden Brom- und Chlordampfe abzugeben Da der Aufsatzturm A_1 80° heiß geht und es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß die abziehenden Gase noch gewisse Mengen Brom- und Chlordampf mitnehmen, mussen die Gase noch das Aufsatztürmchen *B* aus Steinzeug durchstreichen, welches prinzipiell ebenso durchgebildet ist wie die Hauptkolonne *A* und mit einer geringen Menge kalter, vom Hochbassin kommender Lauge berieselt wird; es konnen also oben aus *B* nur Gase entweichen, die kalt und vollkommen von Chlor und Brom befreit sind In der Scheideflasche *E* setzt sich unten Brom und oben Sauerwasser ab

Die Dosierung des aus *K* zuzugebenden Chlors erfolgt am zuverlässigsten an Hand der Beobachtung des in der Scheideflasche sich niederschlagenden Sauerwassers. Diese Flussigkeit soll eine mittlere orangerote Farbe haben Spielt die Farbe mehr ins Dunkelrote, d h. besteht das Sauerwasser aus einer annahernd reinen Bromlosung, dann ist die Zugabe von Chlor zu schwach. Hellt sich die Farbe dagegen mehr nach Gelb hin auf (Anwesenheit von Chlor-Brom), dann ist die Zugabe von Chlor zu reichlich. Außerdem kontrolliert man den Chlorstrom dadurch, daß man in die Leitung eine WOULFFsche Glasflasche von etwa 10 *l* Inhalt eingliedert, die zur Halfte mit Wasser gefullt ist, durch das das Chlorgas hindurchstreichen muß. Die Starke des Aufwallens der Flussigkeit zeigt die Schnelligkeit des Chlorstromes an Ev. kann auch ein Rotameter od dgl eingeschaltet werden. Besser und zuverlassiger erfolgt die Dosierung des Chlors nach *D. R P* 410 107, wonach in die Sauerwasserflasche eine Spindel eingehangt wird, die auf 2–4° S (d i. *D* 1,02–1,04) geteilt ist Die Dichte des Sauerwassers ist namlich umso großer, je hoher der Chlorgehalt des abgetriebenen Broms ist Man hat es so fest in der Hand, stets mit einem gewissen Uberschuß von Chlor zu arbeiten, und so das Brom mit Sicherheit quantitativ auszutreiben. Ferner empfiehlt sich, an Stelle der obenerwahnten WOULFFschen Flasche („Blubberflasche") einen Durchflußanzeiger *S* einzuschalten, der jeweils die Starke des Chlorstroms erkennen laßt Die Chlorflaschen selbst sind, da sie sich beim Verdampfen des flussigen Chlors stark abkuhlen (ev bis zur Vereisung), in ein Gefaß mit Wasser zu stellen, das leicht angewarmt werden kann Zweckmaßig werden stets 2 Chlorflaschen in Bereitschaft gehalten, um beim Nachlassen des Druckes in einer Flasche nach Bedarf aus der zweiten nachspeisen zu konnen

Das Sauerwasser fließt standig und automatisch durch das Rohrchen *p* in den Turm *A* zuruck. Das Rohbrom fließt ebenfalls standig durch das Rohrchen *r* in den Raffinierturm *F* uber

Dieser Raffinierturm besteht aus einem unten geschlossenen Bleizylinder, der mit ROHRMANN-Platten von Steinzeug ausgesetzt ist Der Turm steht in einem gußeisernen Dampfbade und wird in seinem unteren Teile so weit beheizt daß bei *t* nur technisch chlorfreies Brom abfließen kann Die erforderliche Temperatur wird durch ein Thermometer kontrolliert Die aufsteigenden Bromdampfe treiben nach *D R P* 174 848 aus dem von oben zufließenden Rohbrom das Chlor aus. Die durch *w* entweichenden Chlor-Brom-Dampfe werden in der in *D* untergebrachten Steinzeugkuhlschlange noch tunlichst weit heruntergekuhlt, um moglichst wenig Brom mitzunehmen, und gelangen dann durch *n* ebenfalls nach A_1, um dort von frischer Lauge absorbiert zu werden Das bei *t* ausfließende reine Brom gelangt durch eine luftgekuhlte Bleischlange nach der Sammelflasche *G*, um von da in die Vorrats- und Versandflaschen abgefullt zu werden.

Besser und in vielen Ausfuhrungen bewahrt hat sich eine vom Verfasser unter *D R P* 457 209 geschutzte Einrichtung, bei der der Raffinierturm *F* bei geringen Abmessungen aus Steinzeug besteht, die untere Heizung in einer mit heißem Wasser beheizten Horizontalschlange *I* erfolgt und das abfließende heiße raffinierte Brom in einer Glasschlange *H* gekuhlt wird Durch die vollstandige Ausschaltung von Metall (Blei) als Baustoff wird die Gewinnung eines durchaus sauberen Broms mit 0,1 und weniger Chlor gewahrleistet

Die erforderliche Menge Kühlwasser ist sehr gering, da ein und dasselbe Wasser dazu dient, zuerst die Kühlschlange *D*, dann die in *C* zu bedienen, und da außerdem bei diesem Apparat nur sehr wenig Wasserdampfe mit dem Brom übergehen. Insgesamt sind taglich neben 300–350 *kg* Brom 8–15 *kg* Dampf niederzuschlagen, entsprechend 20 000–25 000 *Cal.* Die Apparate werden gebaut fur eine Leistung bis zu 12,5 m^3 stundlich.

Das Abfullen des fertigen Broms aus der Sammelflasche *G* erfolgt entweder direkt in Versandflaschen, die auf einer Tafelwage stehen, oder man laßt das Brom durch ein Meßgefaß von Glas laufen, dessen Volumen dem normalen Flascheninhalt von $3^3/_4$ *kg* entspricht

Die Abläufe aus dem Apparat nach KUBIERSCHKY (Abb. 268) sind durchaus unschädlich und bedurfen keiner weiteren Behandlung Die Laugen nach dem Verfahren der VEREINIGTEN CHEM FABRIKEN (vgl. S. 670) müssen notfalls mit Kalk und Antichlor neutralisiert und unschädlich gemacht werden.

Herstellungskosten. Wirtschaftlich verhalten sich die beschriebenen Verfahren *a)* kontinuierliches (Abb. 266) mit einer Ausbeute von etwa 80%, *b)* Verfahren von KUBIERSCHKY (Abb 268) mit einer Ausbeute von 90–95% etwa wie folgt:

	a)		b)
a) Verbrauch an Chlor .	0,6–0,65 *kg* à 0,40 M.	= 0,26 M.	*b)* 0,5–0,55 *kg* = 0,20 M.
„ „ Dampf .	33 „ à 0,005 „	= 0,165 „	20 „ = 0,10 „
„ „ Löhnen .		= 0,10 „	= 0,06 „
„ „ sonstigen Unkosten .		= 0,15 „	= 0,10 „
Preis pro 1 *kg* Brom ohne Verpackung		= 0,675 M	= 0,46 M.

Die vorstehenden Kosten sind reine Fabrikationskosten und verstehen sich ohne Generalkosten, Verzinsung und Amortisation der Anlage bei Verarbeitung einer normalen Endlauge mit etwa 3 *kg* Brom je m^3 bei guter Betriebsanordnung und sorgsamer Betriebsführung

Sonderaufgaben Gelegentlich besteht ein Interesse dafur, irgend welche Salze möglichst vollkommen von Brom zu befreien; z. B macht ein Bromgehalt von 0,1–0,15% im Chlorkalium gewisse Schwierigkeiten bei der elektrolytischen Verarbeitung Unter Anwendung des KUBIERSCHKY-Apparates ist es möglich, auch solche geringen Brommengen fast quantitativ abzuscheiden und zu gewinnen

Wesentlich andere Aufgaben bedingt die Wiedergewinnung von Brom aus Bromsalzen oder Bromwasserstoffsäure, die bei organischen Bromierungen anfallen

Hier handelt es sich im Gegensatz zur Verarbeitung von sehr großen Laugenmengen mit nur geringen Bromgehalten um die Verarbeitung von kleinen Flüssigkeitsmengen mit sehr hohen Bromgehalten In einem Fall konnten mit einer KUBIERSCHKY-Kolonne stündlich 56 *l* Bromwasserstoffsäure mit 40% *HBr* verarbeitet werden. Durch sorgsame Regelung der Zuführung der Bromwasserstoffsäure und des Dampfes ist es möglich, das Brom zu mehr als 99,9% vollkommen chlorfrei zu gewinnen.

Über die in Amerika gebräuchlichen Methoden ist Zuverlässiges nicht bekannt geworden. Das, was darüber veröffentlicht worden ist (vgl. PIETRUSKY, *Chemische Ind.* **1907**, 85), ist nicht geeignet, besonderes technisches Interesse zu erwecken, und laßt eher vermuten, daß in Wirklichkeit auch in Amerika in Anlehnung an die in Deutschland üblichen Methoden gearbeitet wird. Die inzwischen aufgegebene französische Bromindustrie in Tunis (Verarbeitung von Meerwassermutterlaugen) hat mit KUBIERSCHKY-Apparaten gearbeitet.

Die bei den einzelnen Salinen zur Verfügung stehenden Mengen Mutterlauge sind jeweils oft nicht sehr groß und wechseln in der Zusammensetzung (1–11 *kg Br* pro 1 m^3), so daß die Vorbedingungen in Amerika wesentlich ungünstiger liegen als bei den deutschen Werken, denen praktisch unbeschränkte Mengen Laugen von recht gleichmäßigem Gehalt zur Verfügung stehen. Die von Amerika ausgegangenen Bestrebungen, aus Meerwasser (70 *g Br* in 1 m^3) unmittelbar Brom zu gewinnen, müssen als reine Utopie bezeichnet werden.

Aufbewahrung Die Versandflaschen bestehen aus blauem oder halbweißem starken Glas mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel und enthalten einheitlich $3^3/_4$ *kg* Brom

Zur Magazinierung der Flaschen verwendet man sehr stabile, nicht zu hohe und leicht zugängliche Regale mit einer Fachhöhe von 30–35 *cm* licht und einer Fachtiefe von höchstens 75 *cm*, die in luftigen und möglichst feuersicheren Räumen aufzustellen sind

Versendung Die Stöpsel der Flaschen (Griffstöpsel) werden vor Versand verlackt, dann vollständig in feuchten Ton eingebettet und mit Pergamentpapier verbunden Normal werden je 4 Flaschen à $3^3/_4$ *kg* netto in eine Kiste verpackt, die durch eingelegte Brettchen in 4 Kammern geteilt ist In den einzelnen Fächern der Kiste werden die Flaschen in gesiebte Asche oder Kieselgur fest eingebettet Die Kisten sind außen noch mit Leisten versteift und an 2 Seiten mit hölzernen Handhaben versehen

Handelsformen Seitens der deutschen Bromkonvention wird Brom in 2 Marken geliefert

1 Raffiniertes Brom mit einem Gehalt von max. 0,3% Chlor,

2 Chemisch reines Brom, chlorfrei, indessen nicht absolut frei von sehr geringen Mengen organischer Bromverbindungen. Es wird hergestellt entweder durch nochmalige Destillation des raffinierten Broms mit Bromeisenlösung oder durch Ausschütteln mit solcher.

Verwendung. Das Brom wird zur Desinfektion in geringem Ausmaße verwendet, entweder in flüssiger Form oder als Dampf. 4 *g* Brom sollen genügen, um einen Raum von 1 m^3 vollkommen zu desinfizieren. Wegen seiner handlicheren Form findet das Brom an Stelle von Chlor in Laboratorien bei analytischen und präparativen Arbeiten vielseitige Verwendung. In der Platinindustrie dient das Brom

zur Reinigung von Platin, auf das es weder allein, noch mit Wasser, noch mit Salzsäure gemeinschaftlich auflösend wirkt. Ein großer Teil des fabrizierten Broms dient zur Herstellung von Bromsalzen (S. 680) und sonstigen anorganischen Bromverbindungen. Erhebliche Mengen werden gebraucht zur Darstellung organischer Präparate wie: Eosin, Bromindigo, Bromoform, Äthylenbromid (s. d., Bd. **I**, 757) u. s. w. Hierzu ist in neuerer Zeit in Amerika in größtem Maßstabe Äthylbromid (s. d., Bd. **I**, 751) getreten. Letzteres dient zur Herstellung von Bleitetraäthyl (s. Bd. **II**, 530).

Statistik. Zuerst wurde das Brom aus Tangaschen und Meerwassermutterlaugen dargestellt, später als Nebenprodukt der Salinen zu Kreuznach, Neusalzwerk bei Minden und Schönebeck. 1846 nahm Amerika die Gewinnung aus den Mutterlaugen der Salinen von Natrona und Tarrentum auf Industriell im großen Maßstabe entwickelte sich die Bromproduktion eigentlich erst, nachdem FRANK (1865) mit einer Jahresproduktion von 750 *kg* in Staßfurt den Betrieb aufgenommen hatte. Die dortige Produktion hat sich innerhalb zweier Jahre verzehnfacht. Wohl angeregt durch diese Tätigkeit wendete sich Amerika in der gleichen Zeit in erhöhtem Maße der Bromfabrikation zu, und eine Reihe dortiger Salinen trat in die Gewinnung ein, so daß bereits 1870 eine Überproduktion zu verzeichnen war.

Absatz bzw. Produktion in *t*

Jahr	Deutschland	Verein. Staaten	Frankreich
1865	0,75	–	–
1867	7,5	5	–
1873	20	88	20
1884	275	–	–
1901–1905	650 } Durchschnitt	340 } Durchschnitt	–
1906–1912	818 } Durchschnitt	460 } Durchschnitt	–
1919	–	838	–
1920	–	528	–
1921	457	322	–
1922	1280	454	–
1923	1140	382	–
1924	–	920	–
1925	1360	706[1]	–
1926	–	565	–

[1] *Chemische Ind.* 1927, 906.

Die Industrie der Bromgewinnung aus Kelp und Meersalinenmutterlaugen, die 1873 noch etwa mit 20 000 *kg* Produktion beteiligt war, ist seitdem allmählich ganz verschwunden.

Die Zahlen, betreffend die deutsche Produktion nach dem Kriege, stammen aus amerikanischen Quellen, da von den zuständigen deutschen Stellen keine exakten Angaben zu erhalten waren.

Die deutsche Produktion verteilte sich auf die verschiedenen Verbrauchszwecke in den Jahren

	1910	1911	1912
		in 1000 *kg*	
Bromsalzfabrikation	607	478	569
Farbenfabrikation .	231	255	256
Verschiedene Verbraucher .	22	35	41

Wirtschaftliches. Der Preis für 1 *kg* Brom war vor Aufnahme der Fabrikation in Staßfurt im Jahre 1865 90–95 M., ging darnach sofort auf 40–45 M. zurück und sank innerhalb zweier weiterer Jahre auf 12 M. Besonders infolge der amerikanischen Überproduktion ging der Preis in den Siebzigerjahren in Amerika zurück bis auf M. 1,20. 1874 wurde in Staßfurt ein Preis von M. 2,30—2,40 bezahlt, seitdem sind die Preise für Brom erheblichen Schwankungen unterworfen gewesen. Während des Weltkriegs war die deutsche Bromausfuhr gesperrt, hierdurch nahm die amerikanische Bromproduktion einen gewissen Aufschwung, und in französisch-afrikanischen Seesalinen wurden angeblich 1000 *t* Brom aus Mutterlaugen erzeugt. Trotzdem herrschte auf dem Weltmarkt große Bromknappheit, und der Preis stieg z. B. in Amerika auf 12 M. per 1 *kg*. Den stärksten Anstoß erfuhr die Bromindustrie durch die 1918 erfolgte Einführung von Antiklopfmitteln. Die Produktionen verdoppelten sich rasch, und die Preise stiegen dabei auf 6 und mehr Mark per 1 *kg*. Seitdem ist allmählich die Bromerzeugung bei gesteigertem Gebrauch in ruhigere Bahnen getreten. Der Großpreis beträgt z. Z. etwa M. 2,80 per 1 *kg*.

Bromkonvention. Da der Bromverbrauch meist ziemlich gleichmäßig ist und nur langsam steigt und dieser Verbrauch durch den Preis des Broms nicht wesentlich beeinflußt wird, weil die Verbrauchszwecke, bei denen der Preis eine Rolle spielen könnte, wenigstens vorläufig noch, von untergeordneter Bedeutung sind, so sind die Schwankungen der Marktpreise lediglich zu verdanken der Uneinigkeit und Konkurrenzwut der Produzenten und dem hierdurch herbeigeführten Überangebot.

Der amerikanische Brommarkt wird, soweit es die amerikanischen sehr rigorosen Trustgesetze zulassen, von der DOW-CHEMICAL Co. in Midland, Ohio kontrolliert. Z. Z. sind sämtliche deutschen Bromproduzenten zusammengeschlossen im „Deutschen Bromsyndikat". Die elsässischen Werke gehören zum Pariser „KUHLMANN-Konzern".

Literatur und Analysenmethoden s. Bromverbindungen. *Kubierschky.*

Bromäthyl s. Äthylbromid, Bd. **I**, 751.

Brombenzol s. Benzolabkömmlinge, Bd. **II**, 269.

Bromcampher, $C_{10}H_{15}OBr$. Darstellung: Zu zerriebenem Campher fügt man nach und nach trockenes Brom und erwärmt die verflüssigte Masse auf dem Wasserbade so lange, als noch Bromwasserstoff entweicht (das intermediär gebildete Campher-

dibromid wird zerlegt). Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisiert Farblose Krystallnadeln, kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. *Schmelzp.* 76°, *Kp* 274°. In Dosen von 0,1–0,3 *g* als Sedativum angewendet.
Dohrn

Bromelin ist ein aus den Früchten von Ananassa sativa gewonnenes proteolytisch wirkendes Fermentpräparat, das dem Papain (s. d.), der Protease aus dem Milchsaft des Melonenbaumes, Carica papaya, sehr ähnlich ist. Bromelin wird von PARKE, DAVIS & Co., die das Präparat im Gegensatz zu den Angaben von WILLSTÄTTER, GRASSMANN und AMBROS (*Ztschr. physiol. Chem.* **151**, 286, 307 [1926] sowie **152**, 160 [1926]) für wenig haltbar halten, zur Herstellung eines Fleischgelees (meat jelly) und in Amerika ebenso wie Papain zur Peptonisierung von Fleisch (CIFIT meat peptone) verwendet Der Saft aus den Ananasfrüchten enthält auch eine Chymase (Lab), d. h. ein die Gerinnung der Milch bewirkendes Ferment.

Nach WILLSTÄTTER spaltet Bromelin die Gelatine bei 40° optimal zwischen $pH = 4{,}5$ und 5,0 und ist bei $pH = 2{,}5$ bzw. 8,9 nur noch schwach wirksam. Die Spaltung führt zu „Peptonen". Im Gegensatz zu Papain zeigt jedoch Bromelin eine deutliche, ziemlich schwache Wirkung gegen Peptone (optimal bei $pH = 5$), die Peptonspaltung wird durch Blausäure verstärkt, während Papain durch *HCN* erst zur Peptonspaltung befähigt wird. Die Optimaltemperatur der Spaltung von Eieralbumin liegt nach GREEN (Die Enzyme, Berlin P Parey 1901, übersetzt von Windisch) zwischen 50 und 60°; bei 70° wird noch eine ziemlich erhebliche Wirkung beobachtet
A. Hesse.

Bromglidine, s. Glidine.

Bromieren. An dieser Stelle soll die Einführung von Brom in organische Verbindungen besprochen werden. Brom wird entweder an eine Doppelbindung angelagert, oder es substituiert Wasserstoffatome unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff. Zur Bromierung benutzt man bromhaltige anorganische Verbindungen wie *HBr* oder *NaBr*, aus denen man das Brom mit einem Oxydationsmittel in Freiheit setzt, meist aber das Element selbst, u. zw. in flüssiger, dampfförmiger oder gelöster Form, ohne oder mit Zuhilfenahme eines Katalysators. Da beim Arbeiten in offenen Gefäßen Verluste durch Verflüchtigung kaum vermeidlich sind und das käufliche Brom außerdem nicht völlig rein ist, so wendet man zweckmäßig einen geringen Überschuß (etwa 5%) von ihm an.

1. Bromierung mit elementarem Brom ohne Katalysator.

a) Bromierung mit flüssigem Brom.

Äthylenbromid (s. d. Bd. I, 757) gewinnt man z. B., indem man Äthylen auf flüssiges Brom reagieren läßt Die Absorption des Gases erfolgt fast quantitativ. Vielfach ist es notwendig, das Brom vor dem Gebrauch zu trocknen Dies geschieht mit *konz.* Schwefelsäure Das zur Herstellung von Neuronal dienende Diäthylbromacetylchlorid erhält man in theoretischer Ausbeute, wenn man 134,5 Tl. Diäthylacetylchlorid mit 160 Tl Brom allmählich auf 100° erhitzt (*Kalle, D. R. P* 158 220) Sehr häufig ist es angebracht, die Wirkung des Elementes durch Lösungs- bzw Verdünnungsmittel zu mildern Man beugt dadurch einer zu großen Wärmeentwicklung vor und erzielt gleichmäßigere Produkte. Fast stets wird das Brom direkt benutzt, während man die Substanz in Lösung oder Suspension bringt. Hierzu dienen die verschiedensten Solvenzien, Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig; Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid Wenn auch meist die Verwendung indifferenter Mittel angezeigt ist, so kann man doch vielfach – besonders bei der Bromierung basischer Verbindungen – starke Säuren als Verdünnungsmittel nicht entbehren, weil sie Zersetzungen durch Einwirkung von Feuchtigkeit oder durch Oxydation hindern Die Wahl des Lösungsmittels an sich kann von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Ferner kann man je nach seinem *Kp* die Reaktionen verschieden leiten

In wässeriger Lösung kann man z. B Phenol glatt in Tribromphenol („Bromol") überführen. Anthranilsäure gibt Dibromanthranilsäure. 1-Bromanthrachinon gewinnt

man aus anthrachinon-1-sulfonsaurem Kalium durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 190° im Autoklaven Hier wird also die Sulfogruppe durch das Halogen ersetzt. Zur Darstellung von Eosin rührt man 10 *kg* Fluorescein mit 80 *kg* Alkohol an und läßt allmählich 12 *kg* Brom zufließen Zu der entstandenen Losung fügt man dann noch die gleiche Menge Brom hinzu. Das Tetrabromfluorescein scheidet sich als krystallinischer roter Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren und Waschen in sein Natriumsalz übergeführt wird (O. MUHLHAUSER, *Dingler polytechn. Journ.* **263**, 54 [1887]). Mono- und Dibromindigo gewinnt man, wenn man feingepulverten Indigo (1 bzw. 2 *Mol*) mit Eisessig gut durchfeuchtet und eine Lösung von Brom in Eisessig langsam unter Rühren zugibt (A. RATHJEN, *D. R. P.* 128 575). Erhitzt man aber, wie ENGI fand, eine Suspension von 5 Tl. Indigo in 50 Tl. Nitrobenzol mit 16–18 Tl. Brom $1^1/_2{}^h$ zu gelindem Sieden (Ölbadtemperatur 225°), so scheidet sich Tetrabromindigo in voluminosen Kryställchen ab (*Ciba, D. R P.* 193 438). Mit entsprechend verringerter Brommenge entsteht nach demselben Verfahren Tribromindigo, und ganz analog gelingt die Einführung von Brom in Mono- und Dichlorindigo (*Ciba, D. R P.* 195 085, 195 291; *BASF, D R P.* 234 961, 235 631). Di- und Trichlorbenzol können das Nitrobenzol ersetzen (*Ciba, D. R. P.* 208 471) Weiterhin gelingt die Bromierung des Indigos, wenn man ihn in *konz.* oder verdünnter Salzsäure (*M. L B., D R. P.* 149 989, 161 463) oder in Schwefelsäure verschiedenster Konzentration (*M. L B., D. R. P.* 154 511, 151 866) fein verteilt. Namentlich mit *konz.* oder rauchender Schwefelsaure gelangt man bis zum Penta- und Hexabromindigo (*M. L. B., D R. P* 228 960, 229 351; *BASF, D. R. P.* 234 961). Noch besser als Schwefelsäure eignet sich Chlorsulfonsäure für die Bromierung des Indigos (*M. L. B., D R. P* 225 227, 231 407), weil sie ihn und seine Derivate besser als erstere lost. Zum gleichen Zweck ist auch Sulfurylchlorid vorgeschlagen worden (*BASF, D R. P.* 229 304)

b) Bromierung mit gasformigem Brom.

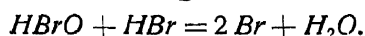
Leitet man Bromdampf durch absoluten Alkohol, so entsteht Tribromacetaldehyd, Bromal, $CBr_3 \cdot CHO$, wobei also das Brom nicht nur substituierend, sondern auch oxydierend gewirkt hat Bromal dient zur Herstellung von Tribromathylalkohol, $CBr_3 \cdot CH_2 \cdot OH$, das als Avertin (*I G*) als Narkoticum Verwendung finden durfte. Die *BASF* stellt Tribromindigo dar, indem sie uber 140 *kg* scharf getrockneten Indigo 260–270 *kg* Brom in Dampfform leitet (*D R. P.* 224 204) In dieser Verwendungsform ist ein Losungs- oder Verdunnungsmittel meist entbehrlich. Doch ist gelegentlich Wasser hierzu verwendet worden (Darstellung von Bromindigo, *M L B, D. R P* 149 941) Auch hat man festes Kochsalz und Sand zur Milderung der Reaktion empfohlen (*BASF, D R P* 224 204).

c) Bromierung mit nascierendem Brom

Bei diesem Verfahren wird das Halogen erst im Reaktionsgemisch in Freiheit gesetzt Die Substanz wird mit Bromwasserstoffsaure oder Bromnatrium und Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel (meist Kaliumchlorat) behandelt So kann man in Indigo mittels Bromnatriums und *konz.* Schwefelsaure 2, 3 und 4 Bromatome einfuhren, wobei die Schwefelsäure als Oxydationsmittel wirkt (*Bayer, D. R P* 205 699) Bei der Verwandlung des Fluoresceins in Eosin (s o) kommt man mit der Halfte Brom aus, wenn man die bei der Reaktion freiwerdende Bromwasserstoffsaure ausnutzt und zu *Br* oxydiert

Man verteilt 40 *kg* Fluorescein in 200 *kg* Alkohol, fugt etwas $CuCl_2$ hinzu, laßt bei 20° 40 *kg* Brom und darauf eine wasserige Losung von 12 *kg* Kaliumchlorat (oder eine aquivalente Menge Natriumchlorat) zufließen und kocht 4h lang Dann fallt man mit Wasser den Farbstoff aus

Schließlich kann man die Bromwasserstoffsaure auch durch unterbromige Säure oxydieren, wobei diese ihrerseits gleichfalls in Brom übergeht·

$$HBrO + HBr = 2\,Br + H_2O.$$

Zu diesem Zwecke lost man Brom in kalter verdünnter Natronlauge, fügt die Substanz hinzu und säuert die Flussigkeit an. Das Verfahren wird z. B. zur Bromierung von Diacetylbenzidin angewendet (*Levinstein*, *D R. P* 97101)

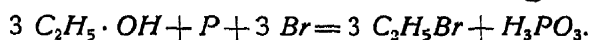
2. Bromierung mit elementarem Brom unter Mitwirkung eines Katalysators.

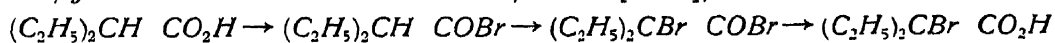
In manchen Fällen wird die Bromierung erst durch die Anwesenheit einer katalytisch wirkenden Substanz ermöglicht, fast immer aber wesentlich beschleunigt. Als Katalysatoren dienen namentlich Eisen, Eisenchlorid, Aluminiumhaloide, Jod und Schwefel. Im Benzol kann man z. B. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder -bromid schon bei 0^0 sämtliche 6 Wasserstoffatome durch Brom ersetzen, jedoch haben die Produkte kein technisches Interesse.

Es sei noch daran erinnert, daß auch Licht — zumal direktes Sonnenlicht — die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung vergrößert.

3. Bromierung mittels bromhaltiger Verbindungen.

Auch der indirekte Weg, Brom in organische Verbindungen einzuführen, wird in der Technik nur selten beschritten. Im Laboratorium oft angewendet ist die SANDMEYERsche Methode, in aromatischen Aminen die NH_2-Gruppe durch Einwirkung von Kupferbromür auf die Diazoverbindung der Base durch Brom zu ersetzen (s Diazoverbindungen) Sehr leicht gelingt es, aus aliphatischen Alkoholen die entsprechenden Alkylbromide mittels Phosphortribromids zu gewinnen. Man braucht letzteres nicht als solches anzuwenden, sondern suspendiert besser amorphen Phosphor in dem Alkohol und laßt die berechnete Menge Brom zutropfen.

$$3\ C_2H_5 \cdot OH + P + 3\ Br = 3\ C_2H_5Br + H_3PO_3.$$

Durch Behandlung von Alkylschwefelsäure mit Bromkalium gelangt man gleichfalls zu Alkylbromiden: $C_2H_5-O-SO_3H + KBr = C_2H_5Br + KHSO_4$. Einzelheiten s. unter Athylbromid (Bd. I, 751) α-Bromierte Fettsäuren, die jetzt mehrfach zur Gewinnung synthetischer Heilmittel gebraucht werden, entstehen aus den Sauren (3 *Mol.*) durch Einwirkung von Phosphor (1 Atom) und Brom (5 Atome). Zunächst bildet sich das Säurebromid, dieses nimmt dann weiter Brom auf und kann schließlich verseift werden (cf. J VOLHARD, *A.* **242**, 141 [1887], ZELINSKY, *B* **20**, 2026 [1887], H B WATSON, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 2067 [1925])

$$(C_2H_5)_2CH\ CO_2H \rightarrow (C_2H_5)_2CH\ COBr \rightarrow (C_2H_5)_2CBr\ COBr \rightarrow (C_2H_5)_2CBr\ CO_2H$$

Die Verwendung von Chlorbrom, *ClBr*, hat den Vorteil, daß man das gesamte Brom ausnutzen kann, indem nicht Brom-, sondern Chlorwasserstoffsaure frei wird. Außerdem reagiert die Substanz schon in der Kälte sehr energisch Darstellung von Tetrabromindigo (*Ciba*, *D R P.* 209 078) 131 Tl. Indigo werden in 100 Tl Nitrobenzol suspendiert Man laßt unter Kuhlung 30 Tl Chlorbrom zulaufen oder fugt 20 Tl Brom zu und leitet Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 4,8 Tl. betragt. Mit unterbromigsaurem Alkali kann man Aceton je nach den Arbeitsbedingungen in Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff (*M L B*, *D R P.* 76362) uberfuhren, das Reagens kann auf chemischem oder elektrolytischem Wege (aus Bromkalium) erhalten werden (E MULLER und R LOEBE, *Ztschr Elektrochem* **10**, 412 [1904]) Schließlich sei noch erwähnt, daß man auch durch Anlagerung von Bromwasserstoffsaure an ungesattigte Verbindungen zu Bromderivaten gelangen kann. *G. Cohn*

Bromindigo FB in Teig und Pulver (*I G*) entspricht Brillantindigo *BASF* 4 B (Bd **II**, 663) *Ristenpart*

Bromipin (*Merck*), ein Bromadditionsprodukt des Sesamols, wird nach *D. R P.* 96495 bereitet, indem Sesamol mit Chlorbrom in der Kälte geschuttelt wird Das gebildete Bromfett wird dann einige Male mit Alkohol behandelt, in einer Kaltemischung zum Erstarren gebracht, vom Alkohol getrennt und im Vakuum

getrocknet. Nach *D. R P.* 135 835 wird Bromwasserstoff in Mengen eingeleitet, die zur Bildung der theoretisch moglichen gebromten Verbindung unzureichend sind. Vgl auch *D R. P* 135 835 Im Handel befinden sich Bromipin 10%ig, ein hellgelbes Ol, D_{15} 0,995—0,997 mit 10% Brom, 33 1/3 %iges Bromipin, ein gelbbraunes Öl, D_{15} 1,30—1,302 und „Bromipinum solidum saccharatum", Tabletten, die je 1,2 *g* 33 1/3 %iges Bromipin enthalten. Bromipin findet Anwendung an Stelle der Bromalkalien; Dosis: Das 10%ige Praparat tee- bis eßlöffelweise, das 33 1/3 %ige teelöffelweise. *Dohrn*

Bromocoll (*I. G*), eine Bromtanninleimverbindung mit 20% Brom, 20% Leim und 10% Wasser, indem das zuerst bereitete Bromtannin in Lösung mit Leimlosung gefällt wird; auch Lösungen von Eiweiß oder Formaldehyd können benutzt werden (*D. R. P.* 116 645, 120 623, 125 305). Es stellt ein schwachgelbliches Pulver dar, kaum löslich in sauren, allmählich löslich in alkalischen Flüssigkeiten. In Gaben von 1—6 *g* mehrmals täglich empfohlen als von Nebenwirkungen freies Brompräparat.
Bromocollsalbe, gegen Hautkrankheiten und als juckenstillendes dermatologisches Mittel empfohlen, mit 20% Bromocoll. *Dohrn*

Bromofluorescein A extra (*I. G.*) ist eine Eosin-Marke. *Ristenpart*

Bromoform, Tribrommethan, Methenylbromid $CHBr_3$. Man mischt Aceton mit der 10fachen Menge 20%iger Sodalösung und setzt nach und nach Brom hinzu, während das Gemenge auf 50° erwärmt wird. Nach *D. R P.* 29771 durch Elektrolyse einer Losung von KBr oder $CaBr_2$ in verdünntem Alkohol Farblose, chloroformähnlich riechende Flussigkeit, *Kp* 151°, D_{15} 2,904, nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das offizinelle Bromoformium ist zur besseren Haltbarkeit mit 1% absolutem Alkohol versetzt und besitzt den *Kp* 148—150° und D_{15} 2,814—2 818 Bei Keuchhusten tropfenweise angewendet. *Dohrn*

Bromsilberpapier s. Photographische Papiere.

Bromural (*Knoll*), α-Monobromisovalerylharnstoff,

$$(CH_3)_2CH \cdot CHBr\ CO\ HN\ CO\ NH_2,$$

wird nach *D. R. P.* 185 962 erhalten durch Einwirkung von α-Monobromisovalerylbromid auf Harnstoff bei 70° und Behandeln des Rohprodukts mit Natriumbicarbonat, um entstandene Bromisovaleriansäure und Bromwasserstoff zu entfernen Weißes, krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack; *Schmelzp.* rein 154°. Schwer loslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser, in Alkohol, Ather und in Alkalien. 1907 als Beruhigungs- und Einschlaferungsmittel eingefuhrt; Dosis 0,3—0,6 *g* als Hypnoticum; 0,3 *g*, ev. mehrmals täglich, als Sedativum. *Zernik*

Bromvalidol (*Zimmer*), Gemisch aus 1 *g* Natriumbromid, 0,1 *g* Magnesia usta und 5 Tropfen Validol (Valeriansaurementholester) Tabletten zu je 1 *g* bei nervosen und hysterischen Erkrankungen, leichtes Schlafmittel, taglich 1 Tablette. *Dohrn*

Bromverbindungen. Hier sollen die technisch wichtigen Verbindungen (Bromide und Bromate) abgehandelt werden, die unter Verwendung von Brom hergestellt werden

Bromeisen, Fe_3Br_8, ist zuerst von FRANK in großerem Maßstabe hergestellt und für die Fabrikation von Bromsalzen empfohlen worden. Bromeisen kommt in der Natur nicht vor und ist lediglich Kunstprodukt.

Nach der alteren Methode der Darstellung von Bromeisen werden Drehspane (Eisenfeilspane oder sonstige geeignete, möglichst reine Abfalle von Schmiede- bzw Flußeisen) in offenen Steinzeuggefäßen mit Wasser uberschuttet und unter Umruhren durch allmahlich eingetragenes Brom in Lösung gebracht[1]. Die bei einem

[1] Mit der Reaktion ist eine außerordentlich starke Warmeentwicklung verbunden (420 *Cal.* pro 1 *kg* Brom), weshalb die Arbeit mit großer Vorsicht auszufuhren ist.

ständigen Überschuß von Eisen entstehende grüne Lösung von Eisenbromür wird in einem zweiten Steinzeuggefäß mit einem Drittel der Menge Brom versetzt, die in der Lösung schon enthalten ist, wobei eine Losung von Eisenbromür-bromid entsteht: $3\,FeBr_2 + Br_2 = Fe_3Br_8$

Die erhaltene Bromeisenlauge wird entweder in einfachen gußeisernen Schalen, die durch offenes Feuer beheizt werden, oder in doppelwandigen, flachen eisernen Schalen, durch gespannten Dampf beheizt, so lange eingedampft, bis eine Probe der eingedampften Flussigkeit beim Ausgießen auf kaltes Eisenblech rasch erstarrt.

Wegen der erwähnten Unbequemlichkeiten, wegen der Kosten an Arbeit, an Kohlen, wegen der unvermeidlichen und nicht unerheblichen Bromverluste und wegen des starken Verschleißes der Eindampfschalen ist das Verfahren für regelmäßige Durchführung in großem Maßstabe wenig geeignet

Wesentlich rationeller ist das Verfahren der CHEMISCHEN FABRIKEN A.-G. zu Leopoldshall, bei welchem eine Mischung von Brom- und Wasserdampf mit Eisen

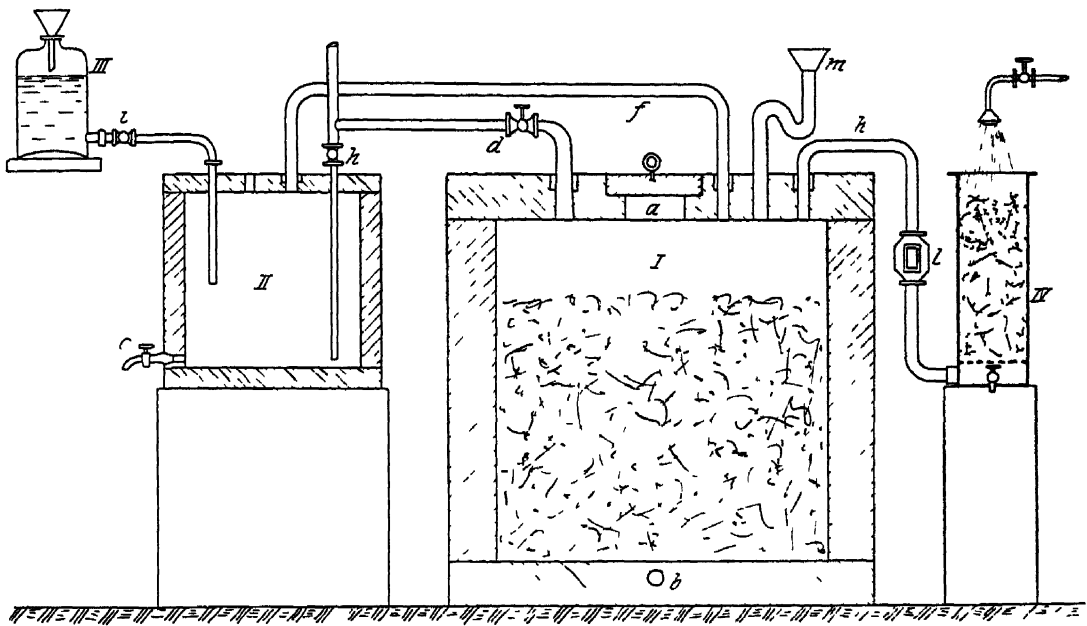



Abb 270 Apparat zur Herstellung von Bromeisen

in Reaktion tritt und Bromeisen unmittelbar in der gewünschten Zusammensetzung und Konzentration entsteht, so daß eine besondere Verdampfung nicht nötig ist.

Nach Abb. 270 besteht der Apparat aus einer großen und einer kleinen, aus Steinplatten zusammengesetzten Kufe, *I* und *II*, einer Vorratsflasche *III* für Brom und einem Turmchen aus Steinzeug *IV* Neuerdings baut man wohl auch dieses Turmchen im Interesse der besseren Haltbarkeit aus Steinplatten zusammen. Die Kufe *I* wird durch das Mannloch *a* mit geeigneten Eisenabfällen (Schmiedeeisen) angefüllt, besonderer Wert ist darauf zu legen, daß dieses Material mechanisch so beschaffen ist, daß es lose aufeinandergeschichtet im Apparat liegt. Sehr geeignet sind alte Drahtseile, Rohrabschnitte u. dgl, die am besten vor Verwendung ausgeglüht und nach dem Glühen gut abgeklopft werden Auch das Türmchen *IV* wird mit Eisenspanen gefüllt, die, soweit notig, mit kaltem Wasser berieselt werden

Zur Inbetriebnahme wird die Kufe *I*, die im Lichten etwa $1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2}$ *m* groß ist, mit etwa 1800 *kg* Eisen entsprechender Qualitat durch das Mannloch *a* gefullt Hierauf wird der ganze Apparat mit Dampf, der moglichst trocken sein soll, angewarmt, u. zw. dadurch, daß man bei geoffnetem Hahn *c* und offener Abstichöffnung *b* durch die Ventile *h* und *d* so lange Dampf zuströmen laßt, bis

bei *c* und *b* möglichst heißes Wasser abfließt, sodann werden die Ventile geschlossen, und sobald das heiße Wasser in *c* und *b* aufgehört hat zu fließen, wird der Hahn *c* zugemacht und Öffnung *b* durch einen festen Holzstöpsel verschlossen. Hierauf wird durch den Hahn *i* Brom in *II* eingelassen und durch Öffnen des Ventils *h* das Brom als Dampf, mit Wasserdampf gemischt, über *f* nach *I* getrieben. Die Eisenspäne saugen die Brom- und Wasserdämpfe begierig auf, und innerhalb 24^h können so 800–900 *kg* Brom zugeführt werden, worauf die Reaktion nachläßt, dies ist daran zu erkennen, daß sich in der Laterne *l* starkgefärbte Bromdämpfe zeigen. Die Zuführung von Brom und Wasserdampf wird dann unterbrochen und das gebildete Bromeisen durch das Loch *b* sofort abgezogen, in der Regel unmittelbar in Versandfässer, andernfalls in eiserne Schalen, aus denen es nach dem Erstarren ausgemeißelt wird. Nachdem das erhaltene Bromeisen abgezapft worden ist, kann der Apparat ohne längere Unterbrechung noch 3mal je etwa 12^h mit einer Zuführung von je 400–500 *kg* betrieben werden. Die Aufnahmefähigkeit bei den ohne weiteres darauffolgenden Operationen geht immer weiter zurück, schließlich bis auf 200 *kg*; immerhin lassen sich in 5–6tägigem Betriebe, der nur durch das Ablassen des Bromeisens unterbrochen wird, etwa 4000 *kg* Brom auf Bromeisen verarbeiten. Der Apparat wird dann neu ausgedampft, d. h. es wird ihm durch *d* Dampf zugeführt. Die durch das geöffnete Bodenloch *b* abfließende Eisenbromidlauge wird, solange sie noch stark genug ist, aufgesammelt und bei den folgenden Operationen durch *m* zugeschlagen, ebenso wie die aus dem Türmchen *IV* abfließende Lauge. Zur Fortsetzung des Betriebes wird dann die Kufe *I* von neuem mit Eisen gefüllt. Vorher sind aber auch die von der Auflösung der Eisenspäne verbleibenden Rückstände durch das Mannloch *a* auszuräumen.

Zuweilen werden ähnliche Apparate in noch größeren Abmessungen angewendet mit Leistungen bis zu 18 000 *kg* Bromeisen in 14tägigem Betriebe.

Nach MITREITER (s. Literatur) hat sich auch der Reaktionstrog von 0,25 m^3 Inhalt bewährt, der aus Eisenblech hergestellt und innen mit bromfestem Material ausgefüttert ist. Die Dampfzuführungsrohre bestehen aus Steinzeug mit einer großen Anzahl seitlicher Öffnungen, wobei die aufgespeicherte Eisenmenge sehr gleichmäßig angegriffen und ein Zusammenbacken der Masse verhindert wird. Auf dem Reaktionstrog ist ein Thermometer angebracht, um den Verlauf der Reaktion bestimmen zu können. Die Temperatur steigt rasch bis auf 170° und sinkt, sobald nicht mehr genügend Eisen im Apparat ist, auf 100° und darunter.

Das technische Bromeisen ist eine mäßig harte, strahlig krystallinische Masse von schwarzroter Farbe mit einer *D* von etwa 2,7. Die Zusammensetzung ist nicht ganz gleichmäßig. Eisen und Brom sollen darin möglichst im atomistischen Verhältnis von 3 · 8 vorhanden sein. Der Gehalt an Chlor soll 0,3 % nicht übersteigen. Die Zusammensetzung ist etwa wie folgt:

Brom	65–70 %	Eisen	18–19 %
Chlor	0,0–0,3 %	Wasser und Unlösliches	10–15 %

Die Verbindung ist stark hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich.

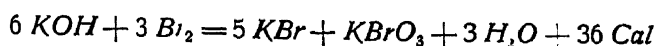
Das Bromeisen wird, soweit es nicht unmittelbar nach der Erzeugung an Ort und Stelle auf Bromsalze weiterverarbeitet wird, zur Lagerung und zum Versand in eiserne Trommeln oder Fässer von 350–400 *kg* Inhalt abgefüllt, wozu gewöhnlich gebrauchte Öl- oder Petroleumbarrels dienen, nachdem sie ausgedampft und sorgfältig nachgedichtet sind.

Verwendung findet das Bromeisen lediglich zur Darstellung von Bromsalzen.

Wirtschaftlich bemerkenswert ist, daß das Bromeisen bequem und billig herstellbar ist, und daß es das Brom, welches für sich ein recht unangenehmer und gefährlicher Stoff ist, in einer Form enthält, in der es leicht gefahrlos und mit verhältnismäßig geringen Verpackungsspesen für einen Hauptverwendungszweck versendet werden kann.

Bromkalium, *KBr*, kommt in festem Zustande nicht natürlich vor und ist lediglich Kunstprodukt. Für die Darstellung sind verschiedene Methoden im Gebrauch.

Nach der altesten und immer noch gebräuchlichen Methode wird in geeigneten Gefäßen, bei größerem Maßstabe in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen eisernen Gefäß von 500—2000 *l* Inhalt, eine mäßig starke Losung von Ätzkali annähernd bis zur Sättigung mit Brom versetzt, wobei ein Gemisch von Bromkalium und Kaliumbromat entsteht, von denen das letztere schon während der Reaktion teilweise ausfällt:

$$6\,KOH + 3\,Br_2 = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O + 36\,Cal$$

Die Reaktion ist mit Warmeentwicklung verbunden (auf 1 *kg* Brom 75 *Cal*), weshalb sich die Losung nicht unerheblich erwärmt und beim Eintragen des Broms Vorsicht zu walten hat. Das Reaktionsgemisch wird in geeigneten Gefäßen über offenem Feuer oder in mit gespanntem Dampf beheizten flachen Schalen unter ständigem Aussoggen des sich ausscheidenden Salzes eingedampft. Das gewonnene Gemisch von Kaliumbromid und Kaliumbromat wird, nachdem es ev. noch nachgetrocknet worden ist, mit Holzkohlenpulver gemischt und im Flammofen leicht geglüht, wobei das Kaliumbromat zerstört wird: $2\,KBrO_3 + 3\,C = 2\,KBr + 3\,CO_2 + 313\,Cal.$

Die Reaktion verläuft glatt, zumal sie, wie aus der Formel hervorgeht, mit einer erheblichen Wärmeentwicklung verknüpft ist. Das Reaktionsgemisch, d. h. das rohe Bromkalium, wird nunmehr aufgelost, u. zw. am einfachsten in Deckgefäßen von Holz oder Steinzeug. Die gesättigte Lösung ist bei Anwendung reiner Materialien in der Regel rein genug, um sofort weiterverarbeitet zu werden. Enthält sie indessen Unreinigkeiten, d. h. etwa Kaliumsulfat, Kaliumsulfid oder Kaliumbromat, so muß sie noch besonders gereinigt werden. Die Schwefelsäure wird ausgefallt durch Zusatz einer entsprechenden Menge Brombariumlösung, nachdem eventuell vorher das Kaliumsulfid durch Zusatz von freiem Brom oxydiert worden ist. Kaliumbromat wird zerstört durch schwaches Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure und Zusatz von Schwefelbarium. Die Laugen mussen dann nötigenfalls durch Zusatz von Pottaschelösung wieder schwach alkalisch gemacht und nochmals filtriert werden, entweder über Sandfilter oder durch Filterpressen. Die so vorbereiteten Losungen von reinem Bromkalium werden sodann eingedampft, u zw. entweder in Porzellanschalen, die durch Sandbäder geheizt werden, oder neuerdings wohl durchweg in gußeisernen Gefäßen, die innen emailliert sind und durch einen äußeren Dampfmantel nach Belieben erwarmt werden konnen. Als geeignet hierfür haben sich Gefäße erwiesen, die bei einem oberen lichten Durchmesser von 1 *m* und einer Tiefe von 700 *mm* steile Wande und flach gewölbten Boden haben. Die bis zur Salzhaut eingedampfte Losung wird abgeschöpft und in Steinzeuggefäßen zur Krystallisation gebracht. Das hierbei entstehende Krystallkorn ist, selbst bei langsamer Abkuhlung, nur klein und unansehnlich und entspricht nicht den Wunschen der Abnehmer, die zumeist Bromkalium in großen Krystallen zu erhalten gewohnt sind Um große Krystalle zu erzielen, wird die *konz* Bromkaliumlösung nicht durch Abkühlen, sondern durch langsames Abdunsten zur Krystallisation gebracht, u zw, in gußeisernen, innen emaillierten und außen durch Dampf beheizbaren Gefaßen die zweckmäßig eine lichte Lange von 1500 *mm*, eine Breite von 800 *mm* und eine Hohe von 500 *mm* haben. Diese Gefäße werden durch einen Holzdeckel abgedeckt, der auf der einen Schmalseite einen etwa 10 *cm* breiten Spalt offen laßt und auf der entgegengesetzten Seite mit einem Abzugschlot versehen ist Die Dampfzuführung ist möglichst so zu regulieren, daß die Temperatur in der Wanne nicht schwankt Wichtig fur die Erzielung eines guten Krystallkorns ist auch, daß die zu verdampfenden Losungen absolut klar sind, und daß das Hineinfallen von Staub streng vermieden wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von Zeit zu Zeit ausgeschopft.

Die Erzielung besonders schoner, großer, bei der Abnehmerschaft beliebter Krystalle ist von mancherlei kleinen Kunstgriffen und Hilfsmitteln abhangig Zum Beispiel soll das Hereintropfen von Schwitzwasser in die verdampfenden Losungen moglichst vermieden werden

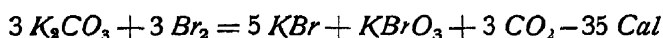
Nach *D R. P.* 238 548, 241 315 von Dr OSTEN soll ein gewisser Schwefelwasserstoffgehalt die Krystallform gunstig beeinflussen Von F CHEMINTIUS, *Chem-Ztg* **1927**, S 587, wird angegeben, daß durch Zusatz von einem Leinsamen-Wasser-Extrakt gute Krystalle erzielt wurden.

Eine dritte Art der Krystallform (Kalium bromatum trublatum) wird erzielt durch sog gestörte Krystallisation, d. h. man dampft die Bromkaliumlösungen in runden emaillierten Kesseln von der vorbeschriebenen Form unter starkem Sieden ein und schöpft dauernd das in kleinen Krystallen ausgeschiedene Bromkalium aus.

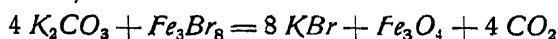
Die auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Krystalle kommen auf Abtropfbühnen (Kasten von Holz mit Lattenboden), ev. in Zentrifugen, und werden sodann in geschlossenen mit Dampfschlangen beheizten Trockenschränken entwässert. Um den Krystallen das beliebte porzellanartige Aussehen zu geben, ist die Trocknung bei möglichst hoher Temperatur zu bewirken.

Da das jetzt handelsgängige elektrolytisch hergestellte Ätzkali noch gewisse Mengen Chlor enthält, oft auch nicht genügend natronarm ist, empfiehlt es sich, zur Herstellung der Bromat-Bromid-Lösung statt Ätzkali Pottasche zu verwenden. Besonders geeignet erscheint die von der GEWERKSCHAFT NEUSTASSFURT nach dem Magnesiaverfahren hergestellte Pottasche, die sich durch große Reinheit auszeichnet.

Die Umsetzung der Pottasche mit Brom erfolgt in denselben Gefäßen, wie vorher beschrieben; nur ist es erforderlich, den Rührwerkskessel durch eine eingelegte Dampfschlange oder durch einströmenden Dampf beheizbar zu machen, da die Reaktion unter Wärmebindung vor sich geht und durch Abkühlung der Laugen sehr bald zum Stillstand kommen würde:

$$3\,K_2CO_3 + 3\,Br_2 = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,CO_2 - 35\,Cal$$

Wegen der großen Mengen entweichender Kohlensaure wird das Brom zweckmaßig durch eine Steinzeugröhre unterhalb der Oberflache der Flüssigkeit eingeführt. Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches ist genau dieselbe, wie vorher beschrieben.

Der großte Teil des fabrikatorisch gewonnenen Bromkaliums wird erzeugt durch Umsetzung von Pottasche mit Bromeisen. In einem kleinen Rührwerkskessel, der mit einer Heizdampfschlange versehen ist, wird eine Pottaschelosung bis zur Stärke von etwa 20° *Bé* (*D* 1,165) hergestellt und unter ständigem Sieden und Umrühren Bromeisen in fester Form oder als *konz* Losung eingetragen Werke, die nach diesem Verfahren arbeiten und das Bromeisen selbst erzeugen, sehen selbstverständlich davon ab, dieses erst in feste Form uberzuführen.

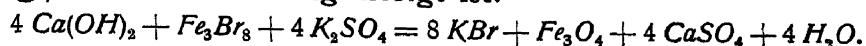
$$4\,K_2CO_3 + Fe_3Br_8 = 8\,KBr + Fe_3O_4 + 4\,CO_2$$

Wichtig ist es, dafur zu sorgen, daß das verwendete Bromeisen moglichst der Formel Fe_3Br_8 entspricht, weil nur dann das Eisen vollstandig und als dichter, leicht auswaschbarer Niederschlag fallt. Die Eisenbromidlaugen sind also vor Verwendung zweckmaßig nach der Analyse mit Brom nachzustellen

Am Schluß der Reaktion soll jedenfalls die Losung noch schwach alkalisch bleiben. Um den Niederschlag von Eisenoxyduloxyd moglichst dicht zu machen, wird notfalls noch eine Zeitlang nachgekocht Die fertige Losung wird vom Niederschlage durch Filtrieren getrennt, ev in Filterpressen, die mit Aussüßvorrichtung versehen sind, man trocknet ihn und verkauft ihn als Farbe oder benutzt ihn zum Denaturieren von Steinsalz Die dunnen Waschwasser finden Verwendung fur die folgenden Operationen. Die beim Eindampfen und Krystallisieren entstehenden Mutterlaugen dürfen sich nicht an Pottasche anreichern und sind eintretendenfalls zuruck in den Zersetzungskessel zu geben Im übrigen bedurfen, sofern eine reine Pottasche zur Verwendung kommt (s. o.), die Laugen bei diesem Verfahren kaum einer besonderen Reinigung.

Das im *D R. P.* 383 316 von J. MICHAEL & Co. vorgeschlagene Verfahren, Bromeisen mit Alkalisulfiden zu behandeln, ist wertlos, weil die technischen Alkali-

sulfide zuviel Fremdsalze enthalten, die kaum mehr aus den Alkalibromiden zu entfernen sind.

Zuweilen geht man bei der Darstellung von Bromkalium auch von Ätzkalk und Kaliumsulfat aus. In den durch Dampfschlange beheizbaren Zersetzungskessel wird unter Umrühren Bromeisen in Stucken oder in starker Lösung allmählich eingetragen, bis die Losung eben noch schwach alkalisch reagiert. Hierauf wird ohne weiteres in den gleichen Kessel eine *konz.* Lösung von möglichst reinem Kaliumsulfat zugefügt, bis die Umsetzung erfolgt ist:

$$4\,Ca(OH)_2 + Fe_3Br_8 + 4\,K_2SO_4 = 8\,KBr + Fe_3O_4 + 4\,CaSO_4 + 4\,H_2O.$$

Nach Beendigung der Reaktion ist noch tüchtig aufzukochen, um den gebildeten Niederschlag von Eisenoxyduloxyd und Gips dicht zu machen. Erheblicher Überschuß von Kaliumsulfat ist zu vermeiden, weil sich sonst Kaliumcalciumsulfat bildet, welches wegen seiner schleimigen Beschaffenheit den Rückstand schwer auswaschbar macht. Filtration, Auswaschen des Rückstandes und weitere Reinigung der Lauge erfolgen, wie vorbeschrieben. Insbesondere wird eine Ausfällung von Schwefelsäure durch Brombarium nicht gut zu umgehen sein Zur Erzielung sehr reiner Präparate ist das Verfahren weniger geeignet, weil Kaliumsulfat schwer natronfrei zu erhalten ist.

Nach Hüttner (s. Literatur) wird Bromkalium fabrikmäßig hergestellt durch Einwirkung von Brom auf eine Mischung von Bariumsulfid und Pottasche in Lösung. $BaS + 4\,Br_2 + 4\,K_2CO_3 = 8\,KBr + 4\,CO_2 + BaSO_4$. Die relativ sehr geringe Menge des entstehenden Bariumsulfats soll sich sehr leicht von der Lauge trennen lassen. Das BaS wirkt hierbei reduzierend auf das zuerst gebildete $KBrO_3$.

Ein von J. H van der Meulen zum Patent angemeldetes Verfahren (*D. R. P. a.* M 98525 IV/12 i) setzt Brom mit Alkalicarbonaten um in Gegenwart von Reduktionsmitteln, die bei ihrer Oxydation keine Rückstände oder Nebenprodukte hinterlassen, so daß das KBr unmittelbar aus der Reaktionslauge krystallisiert erhalten werden kann. Als Reduktionsmittel werden vorgeschlagen: Harnstoff, Ameisensaure bzw. Formiate und Formaldehyd, von denen wohl nur Ameisensaure technisch benutzt wird. Es bleibt abzuwarten, ob dieses Verfahren geeignet ist, die alten, vielleicht nicht ganz so eleganten, aber sicher billigeren Verfahren zu ersetzen. Zu beachten ist dabei, daß nach dem neuen Vorschlag das Brom als solches versandt und verarbeitet werden müßte, während es bisher in Gestalt des bequem zu handhabenden und billigeren Bromeisens von den Bromfabriken bezogen wurde. Das Verfahren von J H. van der Meulen gestattet, die Umsetzung außerordentlich rasch vorzunehmen, und das Filtrieren des Eisenhydroxydes fällt weg. Die Verarbeitung der Laugen ist im ubrigen die gleiche wie bei den anderen Verfahren.

Eigenschaften. Bromkalium hat im reinen Zustande eine D von 2,69 und schmilzt bei 750°. Es krystallisiert regular und ist farblos. 100 *g* Wasser lösen bei

−10	0	20	40	60	80	100°
48,8	54	65	76	86	95,5	105 *g*.

Die gesattigte Losung siedet bei 112° Die D der Lösungen beträgt bei 19,5° für

10	20	30	40	50%
1,070	1,159	1,256	1,366	1,500

Auch in flussiger schwefliger Saure und flüssigem Ammoniak ist Bromkalium leicht loslich

Nach den Vorschriften des *D. A. B. 6* soll Bromkalium am Platindraht die Flamme sofort violett farben, soll Lackmus nicht sofort bläuen und soll frei von Bromaten, Eisen und Jodverbindungen sein. Zugelassen ist ein Gehalt bis 1,5% Chlorkalium

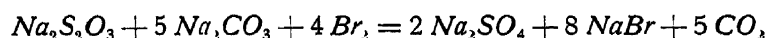
Die Aufbewahrung erfolgt zweckmäßig in gut verschlossenen Kisten oder Fassern Die für den Versand eingebürgerten Packungen sind außerordentlich vielseitig; angewendet werden Kisten mit und ohne Zinkeinsatz bis zu 100 *kg*, Holz-

fässer bis zu 200 *kg*, Pappfässer bis zu 100 *kg*, Beutel von 1—5 *kg*, Kruken und Gläser von 1/2—12 1/2 *kg*, Blechdosen von 12 1/2 und 25 *kg*

Verwendung findet Bromkalium hauptsächlich als Arzneimittel. Große Mengen nimmt auch die photographische Industrie auf, besonders zur Herstellung der Bromsilbergelatine-Trockenplatten und -Papiere.

Bromnatrium, *NaBr* Für die Darstellung des Bromnatriums können die gleichen Methoden angewendet werden wie für Bromkalium, mit der Maßgabe, daß die entsprechenden Natriumsalze als Ausgangsmaterial zur Anwendung kommen. Da die im Großhandel erhältliche Soda in der Regel nicht chlorarm genug ist, muß sie vor Verwendung umkrystallisiert werden. Die dabei entfallenden geringen Mengen Mutterlauge können für Wasch- oder Wasserreinigungszwecke Verwendung finden.

Das in neuerer Zeit von MESCHORER (*D. R. P.* 217 035) empfohlene Verfahren zur Darstellung von Bromnatrium aus Natriumthiosulfat, Soda und Brom nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + 5\,Na_2CO_3 + 4\,Br_2 = 2\,Na_2SO_4 + 8\,NaBr + 5\,CO_2$$

dürfte kaum Vorteile bieten, da, wenn auch die Reaktion glatt verläuft, die Beseitigung des beigemischten Natriumsulfats nicht unerhebliche Schwierigkeiten macht.

Anforderungen an die Krystallform werden beim Bromnatrium nicht gestellt; die Lösungen werden deshalb nach sorgfältiger Klärung einfach eingedampft, das ausfallende Salz ausgesoggt, im Trockenschrank getrocknet, gemahlen (über Porzellanwalzen), gesiebt und in mit Pergamentpapier ausgelegten und gut verschließbaren Kisten oder Fässern verwahrt

Für die Versendung gelten dieselben Bedingungen wie für Bromkalium.

Reines wasserfreies Bromnatrium ist farblos, hat eine *D* von 3,014 und schmilzt bei 760°. In 100 *g* Wasser lösen sich bei

0	20	40	50	60	80	100	110°
79,5	90,3	105,8	116	117	118,5	120,5	122,5 *g*

Gesättigte Lösung siedet bei 121°, *D* der Lösungen bei 19,5° für

10	20	30	40	50%
1,080	1,174	1,281	1,410	1,565

Mit Wasser bildet Bromnatrium ein Hydrat, $NaBr + 2\,H_2O$, mit einer *D* von 2,176 Das Hydrat zerfällt bei 50,7° in gesättigte Lösung und wasserfreies Salz.

Für den Verbrauch als Medikament soll Bromnatrium (Natrium bromatum) mindestens 93,7% *NaBr* und höchstens 5% Wasser enthalten. Es soll frei von Kalium-, Eisen- und Magnesiumsalzen sein und darf freies Alkali nur in Spuren enthalten. Der Chlornatriumgehalt soll für das wasserfreie Salz 1,3% nicht überschreiten.

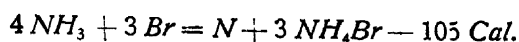
Verwendung findet das Bromnatrium ebenfalls als nervenberuhigendes Mittel.

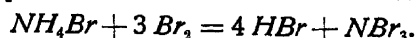
Bromammonium, NH_4Br. Von den für die Darstellung von Bromkalium beschriebenen Methoden kommen für das Bromammonium nur die drei zuletzt angeführten in Betracht. Für die Umsetzung von Ammoniak mit Bromeisen geht man aus von starker Ammoniakflüssigkeit, die unter Umrühren in kaltem Zustande, um Ammoniakverluste zu vermeiden, mit Bromeisen bis annähernd zur Sättigung versetzt und erst dann aufgekocht wird Die erhaltene Bromammoniumlösung wird in bekannter Weise von dem ausgeschiedenen Eisenoxyduloxyd getrennt

Bei Anwendung von Bariumsulfid wird zweckmäßig so verfahren, daß zuerst in einer Steinkufe eine entsprechende Menge Brom mit Wasser überschichtet und durch Eintragen von Bariumsulfid in Bromwasserstoffsäure übergeführt wird Nach Beendigung dieses Prozesses, die an der Entfärbung zu erkennen ist, wird mit Ammoniak neutralisiert.

Eine sehr einfache Methode der Darstellung von Bromammonium (vgl die ausführlichen Angaben in *Chem.-Ztg* **1927**, 588), bei der allerdings ein Viertel des

Stickstoffs verlorengeht, besteht darin, daß man in starke Ammoniaklösung Brom in langsamem Strahl einlaufen läßt:

$$4\,NH_3 + 3\,Br = N + 3\,NH_4Br - 105\,Cal.$$

Die Reaktion ist, wie ersichtlich, mit einer starken Wärmeentwicklung verknüpft, in das Reaktionsgefäß ist deshalb eine durch kaltes Wasser gekühlte Schlange einzulegen, ev Eintragen von Eisstucken; außerdem sind die entweichenden Gase durch ein mit Wasser berieseltes Türmchen zu leiten, um Ammoniakverluste zu vermeiden[1]. Ein Uberschuß von Brom ist zu vermeiden, da sonst die Gefahr besteht, daß sich der sehr explosive Bromstickstoff bildet:

$$NH_4Br + 3\,Br_2 = 4\,HBr + NBr_3.$$

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Bromammoniumlösungen werden in dampfbeheizten emaillierten Schalen eingedampft; das sich ausscheidende Salz wird ausgesoggt, getrocknet und nötigenfalls gemahlen.

Das Bromammonium ist farblos, krystallisiert regulär und bildet mit Bromkalium Mischkrystalle. Die *D* beträgt 2,39. Ebenso wie Chlorammonium läßt sich Bromammonium leicht sublimieren

100 *g* Wasser lösen bei

10	15	30	50	100°
66,3	69,7	81,4	94,4	128 *g*

Die *D* der Lösungen beträgt bei 20° für $p\,\%$. $1 + 0{,}00506\,p + 0{,}000045\,p^2$. Ammoniumbromid ist auch in Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Ameisensäure und flüssigem Ammoniak löslich.

Nach dem *D. A. B 6* sollen im Bromammonium mindestens 97,8 % NH_4Br enthalten sein; es soll frei von Bromsäure, Jod, Schwermetallen, Barium und Schwefelsäure sein und darf höchstens 1 % Wasser und 1,2 % Chlorammonium enthalten.

Aufbewahrung und Versendung erfolgt ebenso wie bei Bromkalium.

Verwendet wird Bromammonium außer als Heilmittel in erheblichen Mengen in der photographischen Industrie.

Wirtschaftliches Wie bereits mitgeteilt (S 676), werden von dem in Europa bzw in Deutschland erzeugten Brom jahrlich etwa 550 000 *kg* insgesamt auf Bromsalze verarbeitet. Von dieser Gesamtmenge werden etwa 60 % in Bromkalium, 28 % in Bromnatrium, 12 % in Bromammonium ubergefuhrt

Die Preise fur die Bromsalze richten sich im wesentlichen nach den jeweils geltenden Preisen fur Brom, u zw sind hierbei auf je 1 *kg* Bromkalium 0,7, 1 *kg* Bromnatrium 0,81, 1 *kg* Bromammonium 0,85 zu rechnen Zu den sich hieraus ergebenden Kosten sind die Aufwendungen fur Umwandlung und Spesen und ein angemessener Gewinn hinzuzurechnen Die Preise von Bromkalium, Bromnatrium und Bromammonium verhalten sich in der Regel zueinander wie 2,22 2,66 2,88

Das Bromsalzgeschaft ist bei der außerordentlich großen Zahl der in Betracht kommenden Abnehmer noch schwieriger als das Bromgeschaft, und es haben sich deshalb die bestehenden europaischen Bromsalzfabriken (16) außer den in der Bromkonvention befindlichen Bromsalzerzeugern unter Fuhrung von *Schering* zur gemeinschaftlichen Verfolgung ihrer Interessen zusammengeschlossen und ihre Angelegenheiten im Einvernehmen mit der DEUTSCHEN BROMKONVENTION geordnet

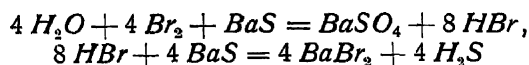
Bromsalzgemisch, $2\,NaBr + NaBrO_3$. Unter Bromsalzgemisch versteht man ein Gemenge von Natriumbromat und Natriumbromid im molekularen Verhaltnis von 1 2, welches lediglich fur Goldextraktionszwecke dient Die Mischung wurde besonders in den australischen Goldminen in der Weise verwendet, daß man sie in Wasser auflost, die Losung mit einer aquivalenten Menge von Cyankalium oder Cyannatrium in Losung vermischt und so viel Schwefelsaure zusetzt, daß Brom und Cyan als Bromcyan frei werden

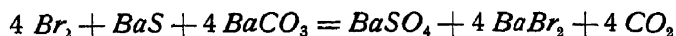
$$NaBrO_3 + 2\,NaBr + 3\,NaCN + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,BrCN$$

Die entstehende Losung wurde benutzt, um aus den fein gepochten Erzen das darin enthaltene Gold aufzulosen Bromsalzgemisch wird hergestellt, indem man *konz* Natronlauge in geeigneten Gefaßen unter Umruhren mit Brom sattigt Das hierbei sich ausscheidende Natriumbromat wird ausgeschopft und in offenen dampfbeheizten gußeisernen Schalen vollstandig eingedampft Die dabei gewonnene bekannte Mischung von 5 $NaBr$ und 1 $NaBrO_3$ wird im Flammofen schwach calciniert, gemahlen und im Verhaltnis von 120 23 mit Natriumbromat gemischt, welches gewohnlich nicht am Herstellungsort fur Bromsalzgemisch fabriziert, sondern von chemischen Fabriken geliefert wird

[1] Nach Beendigung der Reaktion muß die erhaltene Losung einige Tage der Ruhe uberlassen bleiben, da sich vorubergehend Ammoniumhypobromit bildet, dessen Verschwinden daran zu erkennen ist, daß die Losung nach Zusatz von Saure sich nicht mehr braunt

Brombarium, $BaBr_2 + 2\,H_2O$ Weniger als Handelsobjekt als für die interne Verwendung bei der Fabrikation der Bromsalze wichtig ist Brombarium. Am einfachsten stellt man Lösungen von Brombarium her, indem man in einem Steinzeuggefäß Brom mit Wasser überschichtet und unter Umrühren Bariumsulfid bis zur vollständigen Neutralisation einträgt. Die Reaktion geht hierbei in 2 Stufen vor sich

$$4\,H_2O + 4\,Br_2 + BaS = BaSO_4 + 8\,HBr,$$
$$8\,HBr + 4\,BaS = 4\,BaBr_2 + 4\,H_2S$$

Wegen der starken Entwicklung von Schwefelwasserstoff ist die Operation im Freien vorzunehmen Da aber auch selbst dann Belästigungen nicht ausgeschlossen sind, ist es zweckmäßiger, an Stelle von reinem Bariumsulfid eine Mischung von Bariumsulfid und gemahlenem Witherit zu verwenden. Die Reaktion verläuft dann nach folgender Gleichung.

$$4\,Br_2 + BaS + 4\,BaCO_3 = BaSO_4 + 4\,BaBr_2 + 4\,CO_2$$

Die Lösungen werden nötigenfalls eingedampft und das darin enthaltene Salz durch Umkrystallisieren gereinigt.

Bromate zeichnen sich gegenüber Chloraten aus durch eine sehr viel leichtere Reduzierbarkeit; sie sind deshalb vielseitig in Analyse und Chemotechnik anwendbar, im besondern finden Bromate Verwendung als Bleichmittel und als Zusatz zu Schönheitsmitteln. Sie werden aus den entsprechenden Bromiden durch Elektrolyse in genau derselben Weise hergestellt wie Kaliumchlorat aus Chlorkalium (s. Chlorate).

Kaliumbromat, $KBrO_3$, kann im übrigen leicht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bromkaliums gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Brom auf Ätzkali oder Pottasche entsteht eine Mischung von Bromkalium und Kaliumbromat, deren Löslichkeit in Wasser sich so verhält, daß die beiden Körper leicht voneinander getrennt werden können. 100 *g* Wasser lösen bei

	13	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
	63,5	66,5	72,2	76,7	81,0	86,1	92,4	97,0	103,3	105,5 *g* KBr
	1,60	1,95	3,0	3,9	5,15	6,8	8,90	11,05	13,03	17,1 *g* $KBrO_3$
D der Lösung	1,362	1,379	1,401	1,424	1,441	1,456	1,474	1,488	1,503	1,519

Bei Einwirkung von Brom auf Ätzkali oder Pottasche bilden sich auf je 1000 *kg* KBr 281 *kg* $KBrO_3$, und es ist aus vorstehender Zahlentafel ohne weiteres zu entnehmen, daß bei Eintragen dieser Salzmischung bei einer Temperatur von 20° so lange, bis die Lösung 1,379 „spindelt", sämtliches KBr in Lösung geht, während von den 281 *kg* $KBrO_3$ rund 251 *kg* ungelöst bleiben Dieses Bromat ist durch Umkrystallisieren leicht rein zu erhalten Die Mutterlaugen kehren zu den vorhergehenden Operationen zurück

Die vorerwähnte Lösung von 1,379 (37,9° S) kann ohne weiteres auf Bromkalium verarbeitet werden, indem man sie mit Bromwasserstoff schwach ansäuert und Brombarium zufügt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, und endlich durch Pottasche wieder neutralisiert, die Lösung enthält dann lediglich Bromkalium

Aus der erwähnten Lösung von 37,9° S kann indessen noch weiteres Bromat gewonnen werden, wenn man sie bis 51,9° S (bei 100°) eindampft Bis dahin fallen von den obenerwähnten 1000 *kg* Bromkalium 820 *kg* in fester Form aus, werden mit frischer Lauge von 37,9° S abgespült und sind dann fast frei von Bromat, welches durch Bromwasserstoff und Schwefelbarium, wie beschrieben, beseitigt wird Das in der heiß gesättigten Lösung enthaltene Bromat krystallisiert beim Abkühlen zu annähernd $^9/_{10}$, gemischt mit wenig Bromkalium, aus, das leicht durch Auswaschen und Umkrystallisieren beseitigt werden kann

Kaliumbromat ist in reinem Zustande ein farbloser krystallinischer Körper, seine *D* beträgt 2,34, der *Schmelzp.* liegt bei 434°

100 *g* Wasser lösen bei

0	20	40	60	80	100°
3,1	6,9	13,2	22,8	33,9	49,8 *g*

Die gesättigte Lösung siedet bei 104° Die *D* der Lösungen beträgt bei 19,5° für

2	4	6	8	10% $KBrO_3$
1,016	1,031	1,046	1,062	1,079

Natriumbromat, $NaBrO_3$ Auch die bei der Einwirkung von Brom auf Ätznatron oder Soda entstehende Mischung von Bromnatrium und Natriumbromat läßt sich in ganz analoger Weise trennen wie die entsprechenden Kaliumsalze, wenn auch hier die Verhältnisse nicht ganz so günstig liegen

100 *g* Wasser lösen bei

13	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
89	90	97	106	116	117	119	119	120	120 *g* $NaBr$
5,3	5,6	6,2	7,1	8,6	10,5	13,2	16,9	20,4	25,3 *g* $NaBrO_3$

Die *D* der Lösungen beträgt

1,537	1,549	1,575	1,609	1,646	1,653	1,656	1,665	1,678	1,686

Bei der Einwirkung von Brom auf Atznatron oder Soda entstehen auf je 1000 *kg* Bromnatrium 294 *kg* Natriumbromat, und es ergibt sich aus der vorstehenden Zahlentafel ohne weiteres, daß bei Auflosung des Salzgemisches mit kaltem Wasser bei 20° bis zu 54,90° S (1,549 *spez Gew.*) alles Bromnatrium in Losung geht, wahrend von den 294 *kg* Bromat 232 *kg* ungelost zuruckbleiben, die durch Umkrystallisieren leicht gereinigt werden konnen Wird die vorerwahnte Losung von 54,9° S eingedampft bis 68,6° S, so fallen von den 1000 *kg* Bromnatrium rechnerisch 705 *kg* aus, die mit kalter Bromid-Bromatmutterlauge abgespult und dann in bekannter Weise auf reines Bromnatrium verarbeitet werden konnen

Das reine Natriumbromat krystallisiert wasserfrei, ist farblos, hat eine *D* von 3,339 und schmilzt bei 384° unter teilweiser Zersetzung (Sauerstoffentwicklung).

Die gesattigte Losung siedet bei 109°

100 *g* Wasser losen bei:	0	20	40	60	80	100°
	27,5	38,3	50,2	62,5	75,8	91 *g* $NaBrO_3$

D der Lösungen bei 19,5° fur	5	10	15	20	25	30% $NaBrO_3$
	1,041	1,083	1,129	1,178	1,231	1,289

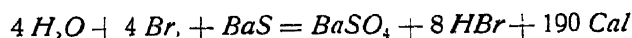
Bleichromat, $Pb(BrO_3)_2\ H_2O$, ist herzustellen aus Bleicarbonat und Bromsäure, da die Umsetzung von Bleiacetatlosung mit Kaliumbromat zur Bildung von Diacetato-diplumbo-bromat führt, das außerordentlich explosive Eigenschaften besitzt (VICTOR, *Ztschr angew. Chem.* **40**, 841 [1927])

Bromwasserstoff, *HBr.* Für die Darstellung der Bromwasserstoffsäure, die übrigens technisch eine nicht sehr erhebliche Rolle spielt, kommen mehrere Methoden in Betracht. Starke wasserige Säure wird nach FEIT und KUBIERSCHKY (*Chem.-Ztg.* **15**, 444 [1891]) gewonnen durch Destillation von 100 *Gew.-Tl.* Bromkalium und 150 Raumteilen Schwefelsaure, *D* 1,41. Die Flüssigkeit beginnt bei 126° zu sieden. Bei Ansteigen der Temperatur bis 250° destillieren 99% des Broms als *HBr* neben wenig Schwefelsäure. Bei der Redestillation dieser Säure gehen bis zu 126° verdünnte Bromwasserstoffsäure und sodann eine Säure von 1,49 *spez. Gew.* über, die 48% *HBr* enthält, vollkommen farblos, frei von schwefliger Säure, Schwefelsäure und freiem Brom ist.

Zur Darstellung von noch starkerer Saure oder Bromwasserstoffgas geht man am besten von Phosphortribromid aus, welches sich leicht mit Wasser zu phosphoriger Saure und Bromwasserstoff zersetzt $PBr_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HBr$.

Das Phosphortribromid, eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, D^0 2,925, von stechendem unangenehmen Geruch, wird hergestellt durch Zusammenbringen von Brom mit amorphem Phosphor Die Reaktion ist mit einer starken Wärmeentwicklung verknüpft ($P + 3\,Br = PBr_3 + 44{,}8$ *Cal.*). Am besten beginnt man mit einem Gemisch von schon vorgebildetem PBr_3 und amorphem Phosphor, in das man Brom eintragt, ev. unter Kuhlen des Reaktionsgemisches, solange noch Brom aufgenommen wird und solange die Flüssigkeit nicht etwa festes Pentabromid (PBr_5) ausscheidet Im ubrigen ist die Gegenwart von PBr_5 nicht schadlich, weil sich auch dieser Körper mit Wasser leicht zersetzt, $PBr_5 + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 5\,HBr$.

Eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Bromwasserstoff gibt HUTTNER an (a a O). Nach HUTTNER füllt man Steinzeuggefäße zur Hälfte mit kaltem Wasser, gibt ein entsprechendes Quantum Brom hinzu und trägt dann in kleinen Portionen Schwefelbarium ein

$$4\,H_2O + 4\,Br_2 + BaS = BaSO_4 + 8\,HBr + 190\ Cal$$

Bei der mit erheblicher Warmeentwicklung verknüpften Reaktion erwärmt sich die Masse stark und wird nach genugendem Sulfidzusatz schließlich weiß. Die stark saure Losung wird abdestilliert aus Porzellanretorten, die im Olbad geheizt werden. Zur Destillation der Bromwasserstoffsaure können im übrigen alle die gleichen Einrichtungen Verwendung finden, wie für Salzsaure gebräuchlich (s. d)

Neuerdings gewinnt man nach verschiedenen Patenten Bromwasserstoffsaure durch direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff

Die CHEM WERKE GRENZACH A G benutzen hierzu ein Verbrennungselement (*D R P* 393 866), die KALIFORSCHUNGSANSTALT, G M B H, arbeitet mit Kontakten (Kohle, Magnesia u. a) bei ungefahr 200° (*D R P* 396 213), wahrend *Riedel* den Verbrennungsraum unter Uberdruck halt (*D R. P* 428 225) bzw im *D R P.* 443 195 das Brom-Wasserstoff-Gemisch durch erhitzte porose Korper fuhrt Die CONSOLIDIERTEN ALKALIWERKE, Westerregeln, stellen Bromwasserstoff durch Einwirkung von Brom auf Braunkohle her, wobei allerdings geringe Bromverluste durch Bildung von

bromhaltigen Harzen auftreten. Im *D R. P.* 457 039 beschreibt die KALIFORSCHUNGSANSTALT, G M. B H, Berlin, die Herstellung von nahezu reinem Bromwasserstoff durch Überleiten von erhitztem Wasserdampf und Luft über Eisenbromid bei 350°

Eigenschaften Reiner Bromwasserstoff ist ein Gas, welches sich bei −68° verflüssigt.

Der Dampfdruck des flüssigen Bromwasserstoffs beträgt

−83,7	−74	−68,4°
357	575	775 *mm*

$D = 2{,}157\ (1 + 0{,}0041\ [204{,}3 - T])$

100 *g* Wasser lösen *HBr* bei

−20	−10	0	25	50	100°
247,5	233,5	221,2	193	171,5	130 *g*

Die Auflösung von *HBr* in Wasser ist mit starker Wärmeentwicklung verknüpft

1 *Mol. HBr* (Gas)	+ 2 *Mol.* H_2O	entwickeln	13,9 *Cal.*
"	+ 3 " "	"	16,15 "
"	+ 4 " "	"	17,3 "
"	+ 10 " "	"	19,1 "
"	+ 50 " "	"	19,8 "
"	+ 500 " "	"	19,95 "

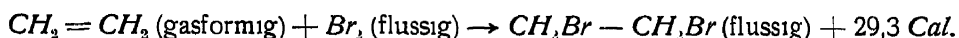
Die *D* der Bromwasserstofflösungen bei 14° beträgt für

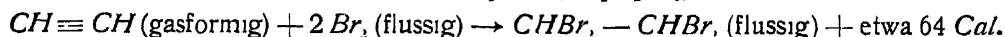
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	65%
1,035	1,073	1,114	1,158	1,206	1,257	1,314	1,376	1,445	1,524	1,615	1,780

HBr bildet mit H_2O ein Minimumgemisch, welches unter Atmosphärendruck bei 126° siedet und 47,8% *HBr* enthält (entspricht etwa $HBr + 5\,H_2O$) Das Minimumgemisch wechselt in seiner Zusammensetzung mit dem Druck, u. zw steigt der *HBr*-Gehalt bei geringerem und sinkt bei höherem Druck. Stärkere Gemische als 47,8% *HBr* geben beim Erhitzen Bromwasserstoffgas ab, schwächere Wasserdampf bzw Bromwasserstoffsäure geringerer Konzentration

Verwendet wird Bromwasserstoffsäure zur Darstellung von Bromsalzen, insbesondere Bromammonium. Neuerdings wird sie regelmäßig geliefert durch ein Mitglied der Bromkonvention (GEWERKSCHAFT EINIGKEIT).

Äthylenbromid, 1,2-Dibromäthan, $C_2H_4Br_2$, bildet sich einfach durch Addition von Äthylen und Brom nach der Formel

$$CH_2 = CH_2 \text{ (gasförmig)} + Br_2 \text{ (flüssig)} \rightarrow CH_2Br - CH_2Br \text{ (flüssig)} + 29{,}3\ Cal.$$

Acetylentetrabromid, „Bromacetylen", $C_2H_2Br_4$, bildet sich nach der Formel

$$CH \equiv CH \text{ (gasförmig)} + 2\,Br_2 \text{ (flüssig)} \rightarrow CHBr_2 - CHBr_2 \text{ (flüssig)} + \text{etwa } 64\ Cal.$$

Die technische Gewinnung erfolgt mit dem gleichen Apparat und in gleicher Weise wie die des Äthylenbromids (Bd **I**, 757)

Das technische Bromacetylen ist kein ganz einheitlicher Stoff Es besteht aber der Hauptsache nach aus Acetylentetrabromid, 1,1,2,2-Tetrabromäthan, hat ein *spez. Gew* von 2,943, siedet (nicht unzersetzt) bei etwa 215° und erstarrt nicht bei −20° Der Bromgehalt beträgt 92,5% Reines Tetrabromäthan wird dargestellt, indem man rohes Bromacetylen mit Alkohol und Zinkstaub in Acetylendibromid überführt, dieses durch Destillation reinigt und aufs neue mit Brom verbindet Bromacetylen mischt sich mit Brom, Alkohol, Äther, Essigsäure, Kohlenwasserstoffen und vielen anderen Flüssigkeiten in allen Verhältnissen In Wasser ist es praktisch unlöslich

Verwendet wird Bromacetylen vermöge seiner hohen Dichte zu densimetrischen Trennungen, zur mechanischen Mineralanalyse u dgl Es wurde s Z versuchsweise zur Gewinnung von Diamanten aus Wüstensand benutzt, die bei einer *D* von 3,35 im Bromacetylen untersinken, während der Sand mit 2,3−2,5 schwimmt.

Analysenmethoden.

Bestimmung von Brom in Endlaugen od dgl Methode I 200 cm^3 der Lauge werden in einem Kolben von etwa 500 cm^3 Inhalt mit 1,1 *g* Kaliumpermanganat und 60 cm^3 $^n/_2$-Schwefelsäure versetzt und durch Beheizen über freier Flamme möglichst vollständig abgetrieben, wobei neben Wasserdämpfen und einer gewissen Menge Chlor das Brom entweicht Als Vorlage dient ein Kolben von 500 cm^3 Inhalt, der halb mit Wasser angefüllt ist und mit einem gestrichenen Teelöffel voll Zinkstaub versetzt wird Zur Vermeidung von Verlusten wird noch zweckmäßig ein mit Wasser und Zinkstaub gefülltes U-Rohr dahinter geschaltet Nach Beendigung der Abtreibung wird der Inhalt von U-Rohr und Kolben zusammen auf 500 cm^3 aufgefüllt und die Lösung filtriert Von dem Filtrat werden 50 cm^3 mit $^n/_{10}$-Silbernitratlösung titriert, hierauf mit einem Überschuß von Silbernitratlösung (etwa 1 cm^3) versetzt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert Der Niederschlag bleibt 12ʰ stehen, wird dann auf ein gewogenes Filter gebracht, mit reinem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (etwa 1ʰ) Der Bromgehalt berechnet sich, wie folgt Von dem festgestellten Gewicht des aus der Destillation erhaltenen Chlor-Brom-Silbergemisches wird eine Zahl abgezogen, die sich ergibt aus der Multiplikation der zum Titrieren verbrauchten Anzahl cm^3 $^n/_{10}$-Silbernitratlösung mit 0,01435. Der nach Abzug dieser Zahl verbleibende Rest, mit 91 multipliziert, ergibt die Menge des in 1 *l* enthaltenen Broms

Methode II. 100 cm^3 Endlauge, 80 cm^3 Wasser, 20 cm^3 $n/_4$-Schwefelsaure und 1 g Braunstein-Permanganat-Gemisch 4 1 werden in einem 250 cm^3 fassenden Destillierkolben langsam abgetrieben (etwa 30′) Als Vorlage benutzt man ein 50–60 cm^3 fassendes Kolbchen aus Jenaer Glas mit 10 cm^3 etwa 2 n-Natronlauge und $^3/_4$ cm^3 Perhydrol Das Kolbchen muß ab und zu umgeschüttelt werden. Nach beendeter Abtreibung verkocht man das uberschussige H_2O_2, neutralisiert mit HCl (Phenolphthalein) und dampft den Inhalt des Kolbchens uber freier Flamme zur Trockne ein Eventuell muß noch einmal nachneutralisiert werden (Saureuberschuß vermeiden) Das vollig trockne, abgekühlte Kolbchen wird gewogen Vom gefundenen Gewicht wird der Titer der Natronlauge abgezogen, den man bestimmt durch Neutralisieren von 10 cm^3 mit HCl, Eindampfen, Trocknen und Wagen wie oben. Die Differenz, multipliziert mit 18, gibt die Gramme Brom an, die in 1 l Endlauge enthalten sind

Weitere brauchbare Methoden haben WENSE und MITREITER angegeben (s MITREITER, a a O, S. 43–45)

Analyse von entbromter Lauge. Von Interesse ist lediglich die Bestimmung des Gesamtbroms und des freien Broms Die Bestimmung des Gesamtbroms erfolgt prinzipiell wie in der frischen Lauge mit der Maßgabe, daß wenigstens die 3fache Menge Lauge bei entsprechend gesteigertem Saurezusatz, aber ohne Steigerung der Permanganatkonzentration wie oben behandelt wird.

Zur Bestimmung des freien Broms werden 100 cm^3 Lauge mit einer geringen Menge Jodkalium versetzt und mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlosung bis zum Verschwinden der Gelbfarbung titriert Die Anzahl der verbrauchten cm^3, multipliziert mit 0,08, geben die Gramme freies Brom in 1 l

Analyse von Brom. Die Untersuchung des Broms erstreckt sich lediglich auf die Bestimmung des Chlorgehaltes

Methode I (KUBIERSCHKY und KÖLICHEN). Vermittels eines genauen Aräometers, dessen Skala von etwa 12 cm Lange in 75 Teilstrichen die *spez Gew.* von 3,00–3,15 anzeigt, und eines in Zehntelgrade von 15—35° eingeteilten Thermometers[1] werden Temperatur (t) und Dichte (g) des zu untersuchenden Broms bestimmt

Der gesuchte Prozentgehalt des Broms an Chlor ist dann nach nebenstehender empirischen Formel

$$N = \frac{3{,}2 - g - 0{,}0033\,t}{0{,}0347}$$

Fur die genaue Bestimmung geringer Mengen Chlor, z.B im raffinierten Brom, ist die Methode II (KUBIERSCHKY) vorzuziehen. 25 cm^3 Brom werden mit 25 cm^3 n-KBr-Losung in einem geeigneten Gefaß 5′ lang geschuttelt, in einem Bad von moglichst konstanter Temperatur (fließendes Brunnenwasser) 5′ gekühlt, dann nochmals durchgeschuttelt und im gleichen Bad absitzen gelassen Hierauf werden von der oberen klaren Flussigkeit 10 cm^3 in ein tariertes, gut verschließbares Pyknometer gebracht und gewogen Ist das Brom frei von Chlor, so nimmt die Bromkaliumlosung die D von 1,227 bei 12,5° an Bei Anwesenheit von Chlor wird ein Teil des Bromkaliums in Chlorkalium nebenstehende Tabelle bezieht sich umgewandelt und die Losung deshalb entsprechend leichter Die auf eine Temperatur von 12,5°, fur andere Temperaturen, die am gegebenen Orte jeweils konstant sein durften, ist die Tabelle empirisch neu festzustellen.

25 cm^3 $^n/_{10}$-KBr + 25 cm^3 Br

Spez Gew	Chlor g	Chlor %	*Spez Gew*	Chlor g	Chlor %
1,227	0,00	0,00	1,182	0,277	0,40
1,222	0,028	0,04	1,174	0,333	0,48
1,220	0,042	0,06	1,165	0,388	0,55
1,218	0,055	0,08	1,157	0,444	0,64
1,213	0,083	0,12	1,140	0,555	0,79
1,209	0,111	0,16	1,123	0,666	0,95
1,1c9	0,166	0,24	1,106	0,777	1,11
1,190	0,222	0,33	1,090	0,888	1,27

Methode III (ERCHENBRECHER, modifiziert) In einem etwa 50 cm^3 fassenden Jenaer Weithalskolben werden etwa 0,5 g $NaBr$ uber freier Flamme getrocknet und nach Abkuhlung gewogen Hierauf $NaBr$ mit wenig Wasser auflosen, 5–10 cm^3 des zu untersuchenden Broms eintragen, leicht umschutteln, abrauchen, zur vollstandigen Trockne verdampfen und wieder wiegen Gewichtsdifferenz $\times$ 0,8 ergibt die Menge des in dem untersuchten Br enthaltenen Chlors

Analyse von Bromeisen Zur Bestimmung des Chlors in Bromeisen lost man 35,5 g Substanz auf 100 cm^3 Wasser, pipettiert 10 cm^3 davon ab, fugt dazu 4 n-Schwefelsaure und so viel Kaliumpermanganat, bis der ausgeschiedene Braunstein sich auch in der Warme nicht mehr lost, und raucht auf kleiner Flamme das Brom ab Ende der Reaktion nach ungefahr 20′ durch den Geruch feststellen Man filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab und titriert (wenn genugend abgekuhlt) nach VOLHARD mit $^n/_{10}$-Silbernitrat- und $^n/_{10}$-Rhodanammonlosung 1 cm^3 verbrauchter Silbernitratlosung entspricht 0,1 % Chlor im Bromeisen

Das Gesamthalogen bestimmt man, indem man von obiger Losung 10 cm^3 auf 100 auffullt und davon 5 cm^3 = 0,1775 g Substanz nach VOLHARD titriert Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $AgNO_3 \times 4{,}5$ = % Br

Der Eisengehalt wird erforderlichenfalls bestimmt durch Behandeln von 0,5 g Bromeisen in entsprechender Verdunnung mit Salzsaure und Brom in geringem Uberschuß und Fallen des Eisens mit Ammoniak als Hydroxyd in der Hitze

Analyse der Bromsalze Bromkalium Die Abwesenheit von Natriumsalzen wird durch Flammreaktion festgestellt Die Neutralitat wird durch Lackmus gepruft Durch verdunnte Schwefelsaure darf auch nach langerer Zeit keine Trubung und keine Gelbfarbung entstehen (Abwesenheit von Barium und Bromaten). Chlorbariumlosung darf ebenfalls keine Trubung herbeifuhren 10 cm^3 der Losung 1 19 durfen mit 3 Tropfen Eisenchloridlosung innerhalb 10′ keine blaue Farbung geben

[1] Die erforderlichen Instrumente liefert die Firma A PRIMAVESI, Magdeburg

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes werden 3,55 *g* trockenes Salz in 15 *cm*³ Wasser und 30 *cm*³ 4 *n*-Schwefelsaure gelost und nach dem unter Bromeisen angegebenen Verfahren weiter behandelt 1 *cm*³ $^{n}/_{10}$-Silbernitratlosung entspricht 0,1% Chlor

Bromnatrium. Durch Kobaltglas betrachtet, darf die am Platindraht gelb gefarbte Flamme hochstens vorubergehend rot gefarbt erscheinen (Kaliumsalze) Prufung auf Verunreinigungen wie bei Bromkalium Abwesenheit von Magnesiumsalzen wird durch Ammoniak und Natriumphosphatlosung festgestellt Der Wassergehalt, der hochstens 5% betragen soll, wird durch Trocknen bei 100° bestimmt 0,3 *g* des bei 100° getrockneten reinen Salzes entsprechen 29,3 *cm*³ $^{n}/_{10}$-Silbernitratlosung

Bromammonium Prufung auf Verunreinigungen, Wassergehalt und Chlor wie bei Bromkalium und Bromnatrium

Bromate Gehalt an Bromsaure wird bestimmt durch Titrieren einer mit Salzsaure und einer geringen Menge von Jodkalium versetzten Losung des zu untersuchenden Salzes. 1 *cm*³ $^{n}/_{10}$-Thiosulfatlosung entspricht 0,002133 *g* BrO_3

Gehalt an Bromid bzw Chlorid wird bestimmt durch Titrieren mit $^{n}/_{10}$-Silbernitratlosung, der Gehalt an freiem Alkali oder Carbonat durch Titrieren mit $^{n}/_{10}$-Schwefelsaure und Phenolphthalein bzw Methylorange als Indicator Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt in ublicher Weise durch Trocknung bei 110°.

Bromwasserstoff Die Untersuchung durfte sich in der Regel beschranken auf die Feststellung der Dichte und hieraus ableitend des Gehaltes an *HBr* Abwesenheit von Schwefelsaure wird festgestellt durch Zusatz von Chlorbariumlosung (keine Trubung) Etwaiger Chlorgehalt kann nach der bei Bromeisen ausführlich angegebenen Methode bestimmt werden

Literatur: EMIL PFEIFFER, Handbuch der Kaliindustrie Vieweg & Sohn, Braunschweig 1887 — K. KUBIERSCHKY, Die deutsche Kaliindustrie Wilhelm Knapp, Halle 1907 — MAX MITREITER, Die Gewinnung des Broms Wilhelm Knapp, Halle 1910. — MAX SCHLÖTTER, Die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod Wilhelm Knapp, Halle 1907. — W HUTTNER, Die Fabrikation der Bromsalze und Brompraparate Wilhelm Knapp, Halle 1918. *K Kubierschky*

Brönnersche Säure ist 2-Naphthylamin-6-sulfosäure (s. Naphthalin)

Bronzefarben sind feingemahlene Metalle und Metallegierungen von verschiedenen Feinheiten und Färbungen. Man unterscheidet ahnlich wie bei den Blattmetallen echte und unechte Bronzefarben. Zu den ersteren gehören die echten Gold- und Silberbronzen, die aus den bei der Herstellung der echten Blattmetalle gewonnenen Abfallen (Schabine) durch Verreiben gewonnen werden. Der weitaus größte Teil der Bronzefarben wird aber aus Kupfer, Aluminium, Zinn, Zink hergestellt, und von ihnen finden namentlich die Kupfer-Zink-Legierungen unter Bezeichnungen wie.

1½	Metall oder	Bleichgold	85%	*Cu* und	15%	*Zn*
2er	„ „	Reichbleichgold	80%	„ „	20%	„
3er	„ „	Reichgold	75%	„ „	25%	„
4er	„ „	Reichgrungold	73%	„ „	27%	„
7er	„ „	Grungold	70%	„ „	30%	„

die größte Verwendung

Die Erzeugung der Bronzefarben zerfallt in folgende Arbeiten

1 Herstellung des Zainmetalls, 2 Stampfen des Zainmetalls, 3 Polieren und ev Färben des gestampften Metalls.

1. Herstellung des Zainmetalls. Die Metalle werden hierfur in der sog. Zainschmelze nach dem oben angegebenen Verhaltnis im Graphittiegel eingeschmolzen, die flüssige Legierung wird mit kleinen Schopftiegeln herausgeschöpft und in halbrunde Barren oder Stengel von 60 *cm* Lange, 1½ *cm* Breite und ebensolcher Hohe gegossen. Die so hergestellten Stengel werden unter einem Metallhammer egalisiert und dann in Walzwerken auf 25 *m* Lange und 3 *cm* Breite ausgewalzt. Die Walzen werden durch Wasser gekühlt und die Stengel bzw. Bander mehrmals in einem mit Holz geheizten Gluhofen ausgeglüht. Hierauf werden die Bänder auf etwa 60 *cm* zerschnitten, zu je 100—200 Stück zusammengebunden und zwischen Zinkblechen durch Schwanzhämmer, die 300—400 Schlage in der Minute machen, ausgeschlagen (gezaint), wobei keine wesentliche Streckung nach der Lange erfolgt (Abb. 271)

Alsdann werden zwei solcher, durch Ausglühen weich gemachter Pakete zu einer Gesamtstarke von 200—240 Bandlagen zusammengebunden und wiederum unter dem Zainhammer, u. zw. jetzt bis zu etwa 8 *cm* Breite, ausgeschlagen, hierauf wird abermals, u zw in gußeisernen, mit Lehm abgedichteten Buchsen, gegluht, nochmals ein Pack, also ein dritter, beigegeben, so daß nunmehr 300—360 Band-

lagen übereinander zu liegen kommen. Dieses Paket wird wieder, u. zw. auf 12—13 *cm*, breitgeschlagen und nochmals geglüht. Endlich wird abgeschlagen, d. h. die 300 bis 360 Bänder werden in 90 *cm* lange Streifen zurechtgeschnitten.

Abb 271. Hammerwerk nach B. ULLMANN & CIE., Fürth (Bayern).

Unter der bisherigen Behandlung hat sich die Oberfläche des Metallbandes schwach oxydiert. Die Ablösung des Oxydes geschieht durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgendes Beizen mit Weinsteinlösung. Die gesäuberten Bänder werden hierauf abgebürstet, in Trockenräumen an Drahtseilen aufgehängt und rasch getrocknet. Nunmehr werden 1000—1100 der blanken Metallstreifen übereinandergelegt, unter den Fertighammer gebracht und so lange geschlagen, bis sie über 20 *cm* Breite und etwa 1 *m* Länge erhalten haben Dann wird eine zweite Lage von 1000—1100 Metallstreifen dem ersten Pack zugegeben und das Paket bis auf etwa 24 *cm* ausgeschlagen, womit das für die Bronzefarbenfabrikation notwendige Ausgangsmaterial, das Zainmetall, gewonnen ist. Gewisse Sorten werden auch unter dem Namen Rauschgold direkt oder nach dem Zerkleinern als Flitter für Dekorationszwecke benutzt.

An die Fabrikation des Zainmetalls schließt sich örtlich und technisch eng die Herstellung der sog. Metallote als Ausgangsmaterial zur Fertigung des Blattmetalls an Besonders sorgfältig und vor allem zu gleichmäßig starken Blättern geschlagenes Zainmetall wird zu diesem Behufe gewissenhaft sortiert, nach Ausschluß von allem fehlerhaften Material in kleine Quadrate geschnitten und diese in starken, aus mehreren Tausenden solcher kleiner Blättchen bestehenden Paketen nach guter Verhüllung mit starkem Messingblech durch nochmaliges Ausglühen weich gemacht. Sodann gelangen die Blättchen in die sog Blätterstube, wo sie durch Mädchen in Pergamentformen eingelegt werden Je 500 solcher Blätter (500 Lotmetallblättchen enthaltend) werden nach sorgfältiger Umhüllung auf langsam schlagenden, schwer gebauten Hämmern (den sog Quetschhämmern, Abb 271 vorn rechts) noch weiter ausgeschlagen Diese Arbeit erfordert besonders entwickelte Geschicklichkeit und Fachkenntnis der Schläger, und nur durch Benutzung eines sehr sinnreichen Systems des Drehens und Wendens des zu schlagenden Packes ist es dem Arbeiter möglich, ein Zerschlagen und Zerreißen der Metallblätter zu verhindern.

Nachdem die Blättchen eine bestimmte Dünne erlangt haben, werden sie aus den Pergamentformen wieder herausgenommen und entweder zum Zwecke weiterer Verdünnung der gleichen Prozedur, wie oben beschrieben, nochmals unterworfen oder, falls das Lotmetall nicht besonders dünn begehrt wird, direkt an den Handmetallschläger zur Fabrikation des Blattmetalls (s. d, Bd **II**, 396) hinausgegeben.

Besonders schwierig ist die Bearbeitung der zinkreicheren, sog. grünen Metalle, das Material ist spröder, härter und die Verdünnung eine langsamere und kompliziertere, der Arbeitslohn hierfür naturgemäß wesentlich höher. Das erklärt auch zur Genüge, warum die roten, kupferreichen Blattmetalle beträchtlich niedriger im Preise stehen als die Blattmetalle grüner und zinkreicherer Metallegierungen

2. Stampfen des Zainmetalls Während im Anfang des 18. Jahrhunderts zur Bronzefarbenfabrikation ausschließlich der Abfall der Blattmetallfabrikation (Schabin) benutzt wurde, der in Handmühlen verrieben und mittels feiner Siebe sortiert wurde, benutzt man jetzt hierfür meistens Zainmetall, dessen Herstellung J BRANDEIS in Fürth im Jahre 1850 gezeigt hat Während BRANDEIS die Zerkleinerung noch mittels Durchtreibens durch Siebe vornahm, führte QUIRIN SCHMIDT in Nürnberg

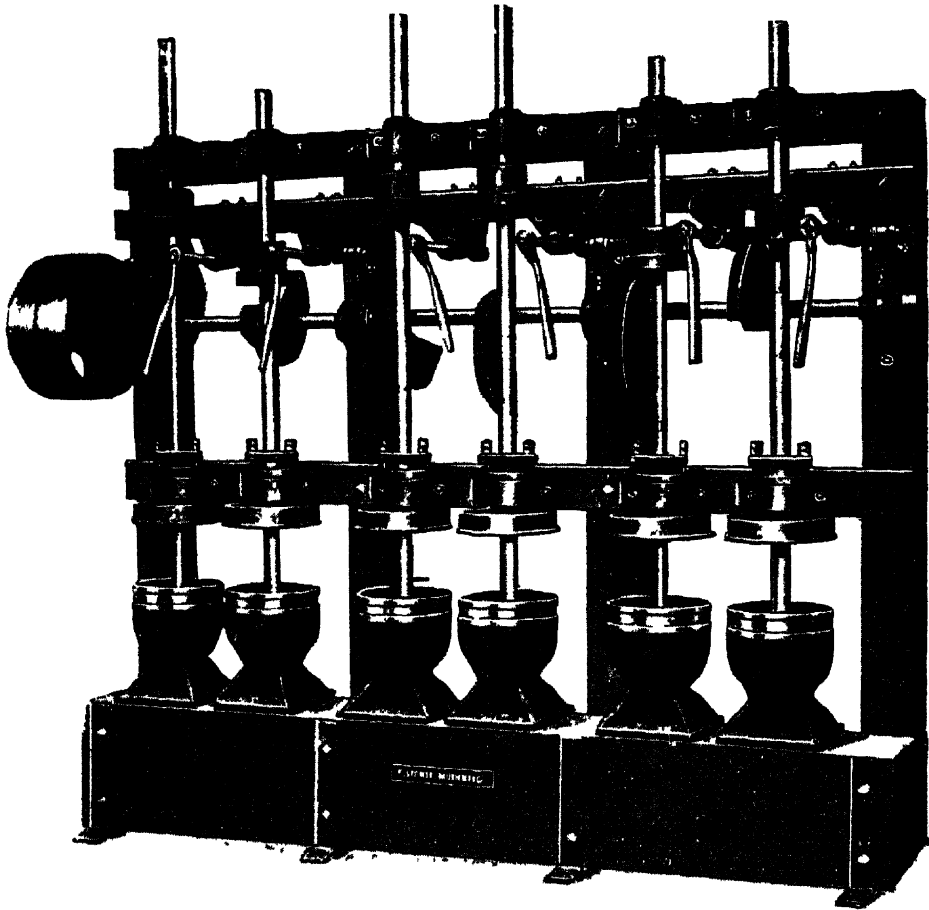



Abb 272 Sechser-Schröter von F. SPORER, Nürnberg

1861 die ersten Stampfen zur Zerkleinerung des Zainmetalls ein Es sind dies Pochwerke, deren Stößel und Pochtröge aus Eisen hergestellt sind. Das Auf- und Niedergehen der Stößel wird durch metallene Hebedaumen bewirkt, wobei gleichzeitig durch eine Schraube ohne Ende eine spiralförmige Drehung der Pochstößel erzielt wird Das SCHMIDTsche Prinzip ist auch bei den Stampfen neuester Konstruktion von SPORER, Nürnberg, beibehalten.

Vor dem Stampfen wird das Zainmetall in einer Art Häckselmaschine zu quadratischen Schnitzeln von etwa 4 *cm* Breite zerschnitten und von diesen ein gewisses Quantum in die Pochtröge verbracht Das nun folgende Stampfen zerfällt in eine Vor- und eine Nacharbeit Die erste, das „Schroten", wird von den Sechser-Schrötern, d h zu je 6 Stück gruppierten Stampfen, geleistet, wie Abb. 272 zeigt.

Ein schweres Balkengerüst trägt in $^2/_3$ seiner Höhe die gemeinsame Antriebswelle, auf der in gleichmäßigen Winkelabständen 6spiralig geformte Hebedaumen aufgekeilt sind Sie heben, unter

einen scheibenförmigen Wulst der in 2 Lagern senkrecht geführten Stößel tassend, diese allmählich bis zu einer gewissen Höhe an, um sie dann plötzlich auf das im Mörser befindliche Stampfgut niederfallen zu lassen Zwischen dem oberen Mörserrand und dem hierüber sichtbaren Teller ist ein Lederbeutel gespannt, um das Ausstauben des Stampfguts während des Stampfens zu verhindern. Da sich der Stößel in seinen Lagern nicht nur senkrecht verschieben, sondern auch drehen kann, bewirkt das Abwalzen der Hebedaumen unter dem Wulst der Stößel neben einem Heben auch ein Drehen der letzteren, so daß der Stößel bei jedem Niederfallen mit einer anderen Stelle auf das Stampfgut aufschlagt. Neben jedem Stößel befindet sich ein „Auffanger", der sich in den Bereich des Bundes drehen laßt, um beispielsweise zwecks Entleerung oder bei Erhitzung des Mörsers u s. w den einzelnen Stößel ausschalten zu können, ohne daß die ganze „Sechsergarnitur" stillgestellt zu werden braucht Eine „Sechser-Schrotgarnitur" erfordert bei etwa 80 Schlagen in der Minute 1½ *PS* und leistet die Vorzerkleinerung von 4,5–6 *kg* Metall in etwa 2½ h

Ehe das Stampfgut der Schroter zur vollständigen Zerkleinerung in die „Feinstampfen" kommt, wird es in ein Rundsieb (Trommel) oder auf ein Schüttelsieb von 4–5 *mm* Maschenweite gebracht und das feinere Gut, der Schrot, ab-

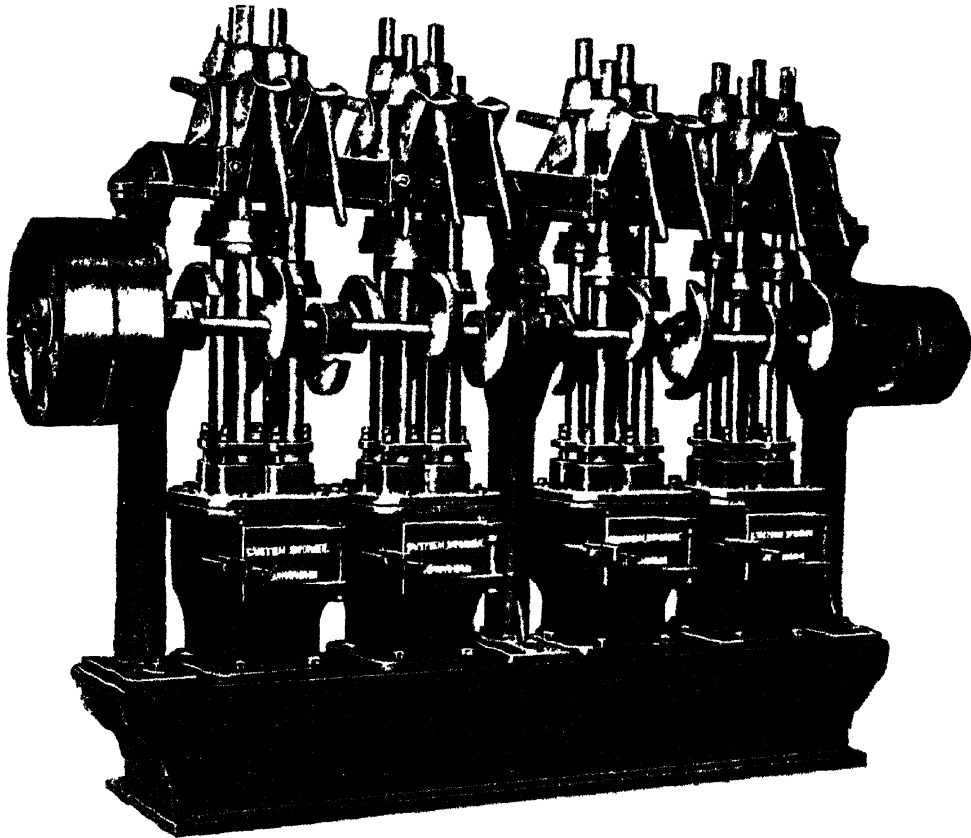



Abb 273 Sechzehner Stampte von F Sporer, Nürnberg

geschieden Die im Sieb verbleibende gröbere Ware (Flitter), muß wieder in die Schroter zurück, um weiter zerkleinert zu werden. Der Schrot geht nun in die Feinstampfgarnitur Wie in den Schrotern 6, sind hier 16 Stampfen zu einer Maschinengruppe vereinigt, in der wiederum je 4 Stampfen zu einer Untergruppe zusammengefaßt sind Abb. 273 zeigt eine solche Sechzehnergarnitur in moderner Bauart. Das schwere Balkengerüst ist hier durch ein gußeisernes Gestell aus 3 Säulen und einem auf diesen gelagerten Querhaupt ersetzt Der Antrieb ist der gleiche wie bei der Sechser-Schrotgarnitur.

Jede der 4 Stoßelgruppen arbeitet in einem gemeinsamen „Stampfhafen", im Gegensatz zu den Schrotern ist dieser ganz geschlossen, und die Stößel werden in Stopfbüchsen geführt, um das Ausstauben der feinen Bronzekörnchen zu vermeiden. Zum Abscheiden des feinsten Staubes dient ein an der Hinterseite des Stampfhafens angebrachter, in der Abbildung nicht sichtbarer, mit einem feinen Sieb

versehener Stutzen mit angehängtem Beutel. Eine durch eine Bügelschraube verschließbare Tür dient zur Füllung, Entleerung und Beobachtung. Die Auffänger sind über dem Querhaupt angeordnet. Eine Sechzehnergarnitur verbraucht bei der gleichen Hubzahl wie die Schröter 2 *PS* und verarbeitet das Stampfgut in $3-4^{h}$. Die Füllung schwankt auch hier zwischen 4,5 und 6 *kg* für den Stampfhafen.

Dem Feinmachen folgt das Sortieren des Stampfguts, wozu teils Feinsiebe, teils Steigmühlen nach Abb. 274 zur Verfügung stehen. Erstere bestehen aus liegenden Trommeln, die mit Seidengaze überspannt sind und je nach ihrem fein- oder grobmaschigen Geflecht Bronzen verschiedener, jedoch immer nur einer Korngröße absieben. Im Gegensatz hierzu liefern die Steigmühlen Bronze von viererlei Korngrößen. Ihr Prinzip beruht auf der Sichtung durch einen Luftstrom, der das zu sichtende Gut mit sich reißt und dabei das schwerere nach kürzerer, das leichtere nach längerer Flugbahn in entsprechende Behälter fallen läßt. Wie Abb. 274 zeigt, besteht die Steigmaschine aus einem senkrecht stehenden zylindrischen Blechmantel, in dessen Inneres eine durch Riemenscheibe und Kegelradübersetzung angetriebene senkrechte Welle führt. An dem unteren Ende dieser Welle sitzt — in der Zeichnung nicht sichtbar — eine Bürste oder ein Flügelpaar. Das in den unteren Teil des Blechmantels durch einen schrägen Stutzen eingefüllte, durch die Drehung der Bürsten bzw. Flügel aufgewühlte Stampfgut wirbelt mit dem aufwärtsführenden Luftstrom in die Höhe und wird infolge seiner Fliehkraft nach der Innenfläche des Blechmantels gedrängt. An diesem sind in 3 Stockwerken übereinander abnehmbare ringförmige Blechbehälter aufgehängt, welche das wieder nach unten sinkende Stampfgut auffangen. Die Höhe, bis zu der das Stampfgut aufsteigt, steht im umgekehrten Verhältnis zu der Schwere bzw. Korngröße der Bronzeteilchen. Infolgedessen werden die leichtesten oder feinsten Bronzeteilchen in den obersten Blechbehältern, die schwereren, also gröberen, entsprechend tiefer abgelagert, während das schwerste Stampfgut sich am Boden der Steigmaschine sammelt.

Abb. 274. Steigmühle

Die obersten Blechbehälter liefern fertige Bronze, „erste Auszugsware" genannt, die mittleren und unteren zweite und dritte Ware. Diese mehr schuppenförmigen Bronzen, die Brokate, werden z. B. in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, zu Galanteriewaren u. a. m. verwendet oder mit der am Boden verbliebenen Bronze gröbsten Korns, der sog. Sechzehnerware, zur weiteren Zerkleinerung in die Sechzehnerstampfe zurückgegeben. Das Aufwirbeln in der Steigmühle dauert etwa 10′, worauf man nach erfolgtem Absetzen die Blechbehälter entleert.

Das fertiggestampfte Gut wird nun in Poliertrommeln poliert oder aber zur weiteren Verfeinerung gerieben.

Das Reiben. Die durch den Steigprozeß gewonnene erste Auszugsware, die „gestiegene" Bronze, ist noch immer verhältnismäßig grobkörnig und infolge der größeren spiegelnden Flächen ihrer Partikelchen glänzend. Zur Herstellung feinerer und somit matter Bronzen, die hauptsächlich in der Rahmenfabrikation Verwendung finden, muß daher zwischen den Steig- und den Polierprozeß der Reibprozeß eingeschaltet werden, dessen Produkt „geriebene" Bronze heißt.

Das Reiben wird auf Reibmühlen vorgenommen, welche Abb. 275 veranschaulicht. Auf einem kräftigen Untergestell dreht sich, durch Riemenscheiben und Kegelräder angetrieben, der „Bodenstein", auf den die mit einer Lösung von Gummi arabicum angemachte Bronze aufgebracht ist. Beim Drehen läuft der Bodenstein unter drei kegelförmigen Granitwalzen hindurch, die an einem 3armigen Kreuz nachstellbar gelagert sind. Schräg nach innen gerichtete Kratzer sorgen dafür, daß die

nach dem Rand des Bodensteins strebende Masse stets wieder nach innen zurückgeführt und dabei umgeschaufelt wird. Der Reibprozeß erfordert je nach der gewünschten Feinheit $4-6^h$. In der Reibmaschine macht der Bodenstein 20 Umläufe, wozu 2 *PS* benötigt werden. Nach Beendigung des Reibprozesses wird die Masse herausgekratzt und in großen Blechschüsseln mit Wasser verdünnt, wobei sich der Gummi auflöst, der dann durch häufigeres Waschen gänzlich beseitigt wird. Die Bronze selbst aber erfährt ein neues Sortieren nach der Korngröße[1]. Die Schüsseln werden nämlich auf die langsam hin- und herschwingenden Bretter der „Schottelmaschine" gesetzt. Das Schwingen bewirkt die Kurbel einer durch Schneckenantrieb langsam gedrehten Welle. Bei diesem Prozeß lagert sich die Bronze in Schichten verschiedener, nach unten zunehmender Korngröße ab. Indem man dann mittels eines Löffels eine Zone des Niederschlags nach der anderen abkratzt, erhält man so viel verschiedene Korngrößen, wie man Zonen abhebt. Die Bronze wird nunmehr auf Papier ausgebreitet und in Trockenöfen bei etwa 60° getrocknet. Hiermit ist auch die geriebene Bronze zum Polieren fertig.

Abb. 275. Reibmühlen nach F. SPORER, Nürnberg.

3. Das Polieren erfolgte früher in Trommeln mit senkrechter Welle und geschieht heute in liegenden Zylindern.

Die jetzt gebräuchliche Maschine (Abb. 276) stellt einen liegenden Zylinder von etwa 1 *m* Länge und 40 *cm* Durchmesser aus genarbtem Blech dar, innerhalb dessen eine in Stopfbuchsen gelagerte Welle mit zwei 3armigen Kreuzen rotiert. Nahe der Innenfläche des Mantels tragen die Kreuze drei der Welle parallele Bürsten von der Länge der Trommel. Durch eine staubdicht verschließbare Klappe der Oberseite des Mantels eingefüllt, wird die Bronze durch das Bürstenkreuz an den Narben des Mantels entlang gerieben und erhält hierdurch, unter Zusatz einer

Abb. 276. Poliermaschine nach F. SPORER, Nürnberg.

[1] Aus der wässerigen Lösung sowie den Waschwässern, welche geringe Mengen sehr feiner Bronze in Suspension enthalten, gewinnt man durch wochenlanges Absetzen den sog. Bronzeschliff.

öligen bzw. fettigen Substanz, einen matteren bzw. lebhafteren Glanz Die Höhe des Glanzes wird nach dem Verwendungszweck bemessen. So erhalten die für lithographische und Tapetendrucke bestimmten, trocken zu verarbeitenden Bronzen nur den sog. Hochglanz, u. zw. durch Beimischung eines halben bis ganzen Löffels Olivenöl zu einer Trommelfüllung von etwa 10 *kg*. Einen emailartigen Glanz dagegen gibt man den Bronzen, welche wie jede Anstrichfarbe mit flüssigem Bindemittel aufgetragen werden sollen, den sog Emaillackbronzen Bei diesen wird außer dem Vorpolieren mit Olivenöl noch ein Nachpolieren mit Stearin erforderlich, das den hochgradigen „Spiegel" erzeugt. Das Vorpolieren nimmt je nach der Feinheit der Bronzen 12–48^h, das Nachpolieren etwa 1^h in Anspruch.

Da die Herstellung der Bronze aus gezaintem Metall relativ teuer ist, so ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, den Zainprozeß auszuschalten und das Metallband, das aus den dünnen ausgewalzten Stengeln erhalten wird, nach dem Beizen und Schneiden direkt zu verstampfen. Dies gelingt auch, wenn man kräftig gebaute Schroter benutzt, jedoch dauert infolge des stärkeren Materials das Schroten bedeutend länger, und die erhaltene Bronze ist naturgemäß auch nicht so ausgiebig, wie die aus gezaintem Metall hergestellte.

Eine weitere Verbilligung erfuhr die Bronzeherstellung in letzter Zeit durch die Verwendung des sog. gegossenen Metalls. Dieses gegossene oder Blättchenmetall wird derart hergestellt, daß man die geschmolzene Legierung auf eine rotierende Platte gießt, wobei durch die Fliehkraft das Metall in kleine dünne Blättchen verwandelt wird Eine Reinigung dieser Blättchen ist nicht mehr erforderlich, wenn man zur Legierung einen sehr geringen Zusatz von Aluminium macht, wodurch die Oxydbildung beim Gießen verhindert wird. Das so erhaltene Material kann dann direkt in neuartigen, kräftig gebauten Schrotern, in denen 12 Stößel kreisförmig angeordnet sind, zu Schrot verarbeitet werden (Abb. 277) Durch Verbesserung an den Maschinen sowie Änderung der Arbeitsmethoden ist es mit der Zeit gelungen, aus dem Blättchenmetall hochglänzende, sehr voluminöse Bronzefarben herzustellen, die sich für Lithographie- und Prägearbeiten sowie als Lackbronzen vorzüglich eignen

Abb 277 Stampfgarnitur zum Schroten von gegossenem Metall von F SPORER, Nürnberg

Noch weiter verbilligt wurde die Herstellung von Bronzefarben schließlich durch die Verwendung der sog. Metallabfälle Es sind dies dünne Blechabfälle, die aus Kupfer, Tombak oder Messing bestehen, bei Stanzarbeiten in großen Mengen abfallen und früher als Altmetall wieder eingeschmolzen wurden. Heute nimmt die Bronzefarbenindustrie diese Abfälle völlig auf Da sie gewöhnlich mit einer

Oxydschicht oder mit Fett und Öl verunreinigt sind, so werden sie zuerst in den sog. Reinigungs- oder Putztrommeln von den anhaftenden Unreinheiten befreit. Diese Putztrommeln sind liegende, 1,8 *m* lange, 1,1 *m* breite, aus gelochtem Eisenblech hergestellte, mit Mannloch versehene Trommeln, die sich um ihre Längsachse ungefähr 40mal pro Minute drehen. In diese werden die Metallabfälle eingefüllt; durch das relativ rasche Drehen reiben sich die einzelnen Teile aneinander, so daß nach ganz kurzer Zeit die Oberfläche völlig blank wird und die Oxydschicht sich als leicht abziehbares Pulver abgeschieden hat. Die aus diesen Abfällen hergestellte Bronze ist relativ schwer, nicht so ausgiebig wie die aus gezaintem Metall oder Blättchenmetall gewonnene und wird hauptsächlich für die Herstellung von Tapeten verwendet.

Neben den Kupfer-, Tombak- und Messingbronzen wird auch die sog. weiße Bronze aus reinem Zinn oder Zink gewonnen; seitdem das Aluminium sehr im Preise gesunken ist, stellt man auch Aluminiumbronze her, u. zw. dürfte diese letztere wohl ausschließlich aus Aluminiumblechabfällen erzeugt werden.

Die Herstellung der Aluminiumbronze, die nach dem gleichen Prinzip wie die der gelben Bronze erfolgt, ist aber mit großen Gefahren verbunden. Es treten nämlich sowohl beim Feinstampfen als auch besonders beim Steigen und Polieren der Aluminiumbronze aus bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärten Ursachen außerordentlich heftige Explosionen auf. Diese sind entweder richtige Staubexplosionen, indem das Gemisch von Aluminiumstaub und Luft durch einen Funken zur Detonation gebracht wird, oder es sind Knallgasexplosionen, indem durch geringe Mengen von Feuchtigkeit aus dem Aluminium sich Wasserstoff entwickelt, welcher mit der in den Apparaten vorhandenen Luft Knallgas liefert, das gleichfalls durch einen Funken zur Explosion kommt. Infolgedessen sind für den Betrieb der Aluminiumbronzefabrikation ganz spezielle Vorschriften erlassen worden. Die verschiedenen Maschinen müssen in getrennten Räumen aufgestellt werden und von außen an- und abstellbar sein.

Farbige Bronzen. Das Färben der Bronze kann auf zweierlei Art geschehen, entweder durch Anlauffarben oder mittels Anilinfarben. Nach der ersten Methode wird die Bronze in einer kupfernen Pfanne mittels Holzkohlenfeuer unter fortwährendem Umrühren erwärmt. Hierbei findet eine Oxydation statt, und die Bronze nimmt die mannigfachsten Färbungen von Rot bis Grün an. Die roten Töne, wie Feuerrot, Carmin, Carmoisin, werden aus reiner Kupferbronze hergestellt. Für Goldfarben, Orange, Citron, Blau bis Grün dienen Bronzen aus den eingangs erwähnten Kupfer-Zink-Legierungen, die ev. vorher noch mit Essig gebeizt werden.

Das Färben mit Anilinfarbstoffen erfolgt derart, daß die Bronze zunächst mit einer alkoholischen Tanninlösung gebeizt und dann durch Zugabe von basischen spritlöslichen Anilinfarben, wie Fuchsin, Malachitgrün, Kystallviolett, gefärbt wird. Es schlägt sich also auf dem einzelnen Metallkorn der Tanninlack des betreffenden Farbstoffes nieder. Zur Erhöhung des Glanzes werden die nach beiden Verfahren gefärbten Bronzen schließlich noch poliert. Die mit Anilinfarben gefärbten Bronzen sind weder licht- noch wetterecht. Die durch Anlaufen gefärbten und für Anstrichzwecke präparierten Bronzen können wie die Naturfarben in Tinktur oder Firnis eingerührt werden, ohne ihre Nuance wesentlich zu verändern.

Anwendung. Die Bronze dient der Hauptmenge nach für typographische und lithographische Zwecke, wobei sie mittels eines Bindemittels, gewöhnlich Pflanzenleim oder Gummi arabicum, auf dem Papier fixiert wird. Man kann entweder derart verfahren, daß man die Bronze mit dem Verdickungsmittel anrührt und die Masse dann aufdruckt, oder man druckt das Verdickungsmittel zuerst auf und stäubt dann, sei es von Hand oder mittels Bronziermaschinen, die Bronze über den Bogen, wobei nur an den vorgedruckten Stellen das Pulver haftet und der Rest nach dem Trocknen leicht entfernt und wieder benutzt werden kann. Bedeutende Quantitäten von Bronze

dienen auch zum Bronzieren von hölzernen oder eisernen Gegenständen. Hierbei wird die Bronze mittels eines Lackes fixiert. Dieser Lack muß vor allem säurefrei sein, damit die Bronze durch die Harzsäure nicht angegriffen wird. Gewöhnlich verwendet man Lösungen von entsäuertem Dammarharz in Benzin oder Terpentinöl Recht gute Resultate werden auch unter Verwendung von Zaponlack, also Lösungen von Celluloid in Amylacetat, erzielt. Die Zigarettenmundstücke, soweit sie nicht aus echtem Blattgold bestehen, sind unter Verwendung von Acetylcellulose und Bronzefarben hergestellte dünne endlose Filme, die auf die Zigarette aufgeklebt werden Bronzefolien werden als Ersatz für Blattgold für Prägezwecke benutzt; über ihre Herstellung s. *D. R. P* 280 922 der GENTHINER CARTONPAPIERFABRIK, G M. B. H., Berlin. Bedeutende Mengen von reinem Kupferbronzepulver werden ferner für die Bronzekohlen für Dynamobürsten benutzt; über deren Herstellung s. Galvanische Kohlen

Sehr fein verteilte Kupferbronze, die von B ULLMANN & CIE. in Fürth unter dem Namen Naturkupfer C in den Handel gebracht wird, dient gemäß dem Vorschlag von F ULLMANN (*B.* **19**, 1878 [1896], **34**, 2174 [1901]; **36**, 2382 [1903]) auch zu einer großen Zahl von Kondensationen und katalytischen Reaktionen.

Größere Mengen von Aluminiumbronze werden in der Feuerwerkerei für die Herstellung von Blitzlicht und für Rostschutzfarben angewendet. Aluminiumflitter (s. S. 693) sind ein Bestandteil des Ammonals (s. d. unter Explosivstoffe) Sie wurden ferner in großen Mengen zur Reduktion des Acetons zu Pinakon benutzt, aus dem während des Krieges Kautschuk (s. Kautschuk, synthetischer) hergestellt wurde.

Die Gesamterzeugung an Bronze- und Blattmetall, die hauptsächlich in Fürth und Nürnberg sowie Umgegend konzentriert war, dürfte einen Wert von etwa 10–12 Million. Mark pro Jahr repräsentieren Neuerdings sind aber auch in Frankreich, Spanien, England und den Vereinigten Staaten Bronzefarbenfabriken entstanden.

Literatur: Eine ganz vorzügliche Zusammenstellung über die Herstellung der Bronzefarben in Vergangenheit und Gegenwart, die auch teilweise benutzt wurde, findet sich in *Dinglers polytechn. Journ* 328, H 11 u f von WILHELM THEOBALD. – J D EDWARDS, Aluminium bronze powder and aluminium paint New York Chemical Catalog Co 1927 *F Ullmann.*

Bronzen sind Legierungen von Kupfer und Zinn, u. zw. mit überwiegendem Kupfergehalt. Über die Konstitution der Zinn-Kupfer-Legierungen s Legierungen.

In neuerer Zeit werden auch Kupferlegierungen, die neben Zinn noch andere Metalle enthalten oder die aus Kupfer und einem anderen Metall als Zinn zusammengesetzt sind, als Bronze bezeichnet Es herrscht jedoch das berechtigte Bestreben, diese Legierungen nicht als Bronze schlechthin, sondern besonders zu bezeichnen, z. B. Legierungen von Kupfer und Aluminium als Aluminiumbronze u. s. w

Die Bronzen wurden früher eingeteilt gemäß folgender Aufstellung, die heute eigentlich nur noch historisches Interesse hat, aber in der Praxis teilweise noch benutzt wird.

1 Münz- und Medaillenbronze 90–96% Kupfer, 10–4% Zinn, häufig mit kleinen Zinkzusätzen Diese Zusammensetzung wird außer zu Münzen und Medaillen auch verwendet zur Herstellung von Bronzedraht, Blech und Band.

2 Geschütz- oder Kanonenbronze· 88–92% Kupfer, 12–18% Zinn Eine Abart ist die Uchatiusbronze aus 92% Kupfer und 8% Zinn, die durch eine Kaltbearbeitung besonders gehärtet ist

3. Kunstbronze 75–90% Kupfer, 25–10% Zinn, fast stets mit Zinkzusätzen

4 Maschinenbronze Fast stets zinkhaltige Bronzen, die richtiger als Rotguß bezeichnet werden 81–91% Kupfer, 19–9% Zinn, bis zu 8% Zinn durch Zink ersetzt

5 Glockenbronze 75–80% Kupfer, 25–20% Zinn, häufig bis zu 4% Blei

6 Spiegelbronze 65–70% Kupfer, 35–30% Zinn, heute zu Spiegeln kaum noch benutzt

In Deutschland steht die Normung der Bronzen (und des Rotgusses) unmittelbar vor dem Abschluß. Darnach ist die eigentliche Bronze, als Zinnbronze bezeichnet, eine Legierung aus Kupfer und Zinn, falls sie mit Phosphor desoxydiert wurde, wird sie auch als Phosphorbronze bezeichnet. Tritt als dritter Legierungsbestandteil Zink (teilweise auch Blei) hinzu, so werden die Legierungen als Rotguß bezeichnet.

Die nachstehende Aufstellung gibt an, wie voraussichtlich die Bronzen und Rotguß durch Normung eingeteilt werden, zugleich sind die Festigkeitseigenschaften angegeben, die von den betreffenden Legierungen erwartet werden können.

Art	*Cu* %	*Sn* %	*Zn* %	*Pb* %	Zugfestigkeit *kg/mm²*	Dehnung %	Eigenschaft und Verwendung
Gußbronze	80	20	–	–	15	–	Im Maschinenbau für Teile mit starkem Reibungsdruck und Glocken
„	86	14	–	–	20	3	Im Maschinenbau für Teile mit starkem Verschleiß, z. B. hochbeanspruchte Lager
„	90	10	–	–	20	15	Maschinenbau
Walzbronze	94	6	–	–	–	–	Nicht für Guß, sondern zum Walzen und Ziehen von Drahten, Blechen, Bändern
Rotguß	86	10	4	–	20	10	Armaturen und Apparatebau, Rohrleitungsteile
„	85	9	6	–	20	12	Lager, Armaturen
„	82	8	7	3	15	6	Armaturen
„	85	5	7	3	15	10	Armaturen
„	93	4	3	–	20	25	Rohrflanschen und andere hart zu lotende Teile
Blei-Zinn-Bronze	86	10	–	4	18	15	Lager
Blei-Zinn-Bronze	80	8	–	12	15	8	Lager

In Walzbronzen, deren Zinngehalt auch bis zu 10% steigen kann, kann die Festigkeit durch Verarbeitung stark gesteigert werden. In der Form von Drähten können Zugfestigkeiten von 70–90 *kg/mm²*, allerdings bei einer Dehnung von nur 1,5–3%, erzielt werden. Weiche Walzbronze hat eine Zugfestigkeit von 40–50 *kg/mm²* bei 50–70% Dehnung (in Form von Draht).

Als Leitungsbronzen werden bezeichnet: Legierungen aus sehr reinem Kupfer, die sehr kleine Zusätze von Zinn, Magnesium, Cadmium, Zink, Silicium, Phosphor, u. zw. einzelne und mehrere dieser Zusätze nebeneinander, enthalten. Der Kupfergehalt beträgt im allgemeinen mindestens 97%. Die Zugfestigkeit beträgt meist 43–45 *kg/mm²* und die elektrische Leitfähigkeit 55 $\frac{m}{\text{Ohm } mm^2}$; jedoch werden auch Leitungsbronzen sehr viel höherer Festigkeiten hergestellt, in denen aber die Leitfähigkeit erheblich geringer ist.

Bronzen sind chemisch ziemlich beständig. An trockener Luft verändern sie sich nicht, unter dem Einfluß von Wasser und feuchter Luft bilden Bronzen mittleren Zinngehalts die bekannte Patina. Bronzen mit geringem Zinngehalt (2–6%) sollen sehr seewasserbeständig sein. *E. H. Schulz*

Brot s. Getreideverarbeitung.

Brotonat (Troponwerke, Köln-Mühlheim), früher Bromtropon genannt, ist eine Bromeiweißverbindung mit 20% Brom. Als Sedativum bei Neurasthenie, Schlaflosigkeit Tabletten mit 0,1 *g Br.* *Dohrn*

Brownsche Bewegung. Wenn man eine Flüssigkeit, in welcher sehr kleine feste Teilchen schweben, durch seitliches Licht hell beleuchtet, so sieht man unter dem Mikroskop auf dunklem Grunde die glänzenden Teilchen in steter zickzackförmiger Bewegung dahineilen. Diese Bewegung kommt auch nicht zur Ruhe, wenn nirgends in der Lösung ein Gefälle (etwa durch Temperaturunterschiede) herrscht, sie bietet ein getreues Abbild der Bewegung, welche die kinetische Gastheorie bei den Molekülen annimmt. Je kleiner die Teilchen sind, umso rascher bewegen sie sich. Ihren Namen führt diese Bewegung nach dem Naturforscher Brown, der sie 1827 entdeckte. In neuerer Zeit hat besonders J. Perrin diese merkwürdige Erscheinung, welche mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie in

Widerspruch steht, an wasserigen Suspensionen von Mastix und Gummigutt mit Hilfe des Ultramikroskops eingehend untersucht, er hat seine Beobachtungen und Folgerungen in der kleinen Schrift „Die BROWNsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle" (deutsche Ubersetzung, Dresden 1910) zusammengefaßt.

K Arndt.

Brucin s Strychnosalkaloide.

Brünieren s Metallfärbung.

Buccosprin (DR. REISS, Berlin) enthalt Buccoextrakt, Folia Uvae ursi, Acetylsalicylsaure, Salol, Papaverinbenzoat, Monobromcampher, Pfefferminzöl und andere ätherische Ole. Verwendung hei Gonorrhöe und deren Folgeerscheinungen.

Dohrn

Buchdruckfarben s Graphische Farben.

Bulbocapnin (*Merck*), ein Alkaloid aus Corydalisarten, $C_{18}H_{13}N(OH)_3(OCH_3)$. Wird als salzsaures Salz intramuskulär und subcutan zu 0,1 – 0,2 injiziert bei Paralysis agitans und anderen mit Tremor einhergehenden Erkrankungen. *Dohrn.*

Bulbus Scillae, Meerzwiebel, das wirksame Glucosid, auch im Scillaren enthalten. Wirkt durch Nierenreizung und Kreislaufwirkung diuretisch, durch Injektion, Suppositorien oder Pillen. *Dohrn.*

Bullbronze ist ein Sondermessing, ähnlich dem Delta- und Duranametall, s. Messing. *E. H Schulz*

Buntdruck s. Reproduktionsverfahren.

Buntpapier s. Papier.

Burnus (A. JACOBI A. G, Darmstadt) ist ein „Einweichmittel" fur Wäsche, das als wirksamen Bestandteil Pankreatin enthält. Die Pankreasenzyme lösen die auf der Wäsche befindlichen Eiweißstoffe, Starke und Fett auf. Nach Einweichen über Nacht in zu Beginn 30 – 35° warmer Burnuslosung, wobei nach L KAUFMANN (Dtsche Wäscherei-Ztg. **1924**, H. 53) für 50 – 60 Pfund trockene schmutzige Wasche 300 *g* Burnus und auf 50 *l* Wasser 100 *g* des Praparates verwendet werden, und darauffolgendem Spulen soll ein 10′ langes Kochen mit Seifenlosung zur vollständigen Reinigung der Wäsche genügen.

In ähnlicher Weise werden diastatische Malzextrakte (s. d.) verwendet Eine Schädigung der pflanzlichen Faser durch Pankreatin wie auch durch andere Fermentpraparate findet nach Untersuchungen von P HEERMANN (Die Wasch- und Bleichmittel u. s. w, Berlin, Verlag des Deutschen Wäschereiverbandes, 1925) sowie von M NOPITSCH (*Melliands Textilber.* **1927**, H 2 – 12) nicht statt Die Verwendung der Pankreasenzyme zum Reinigen von Wasche ist geschützt durch *D R. P* 283 923 (O. ROHM); das *Zus. P.* 329 958 schutzt die in gleicher Weise erfolgende Reinigung „anderer häuslicher und gewerblicher Gegenstande"

Nach ROJAHN und LINNEMEYER (*Apoth. Ztg.* **40**, 432 und 670 [1925]) enthalt Burnus mindestens 99% wasserfreie Soda Bezuglich der enzymatischen Wirksamkeit gibt P HEERMANN (*Seifensieder-Ztg* **53**, 59 [1926]) an, daß 100 Tl Burnus in 30′ 142 – 143 Tl Casein verdauen Schmutzflecken werden nach HEERMANN durch Burnus besser als durch Bleichsoda gelost.

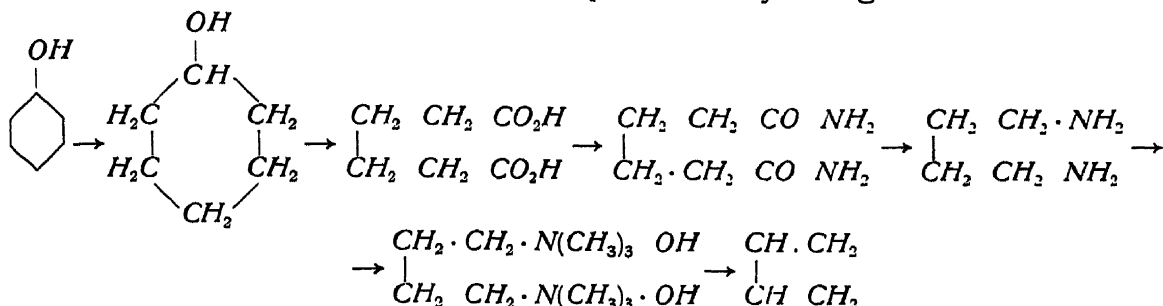
Literatur: P HEERMANN, Fortschritte auf dem Gebiete der Wascherei Ztschr ges Krankenhauswesen 1926, H 6 – HEERMANN, Die neuzeitliche Enzymwascherei u s w Ebenda 1926, H. 14 – A. HESSE, Fermente in der Textilindustrie in OPPENHEIMER, Technologie der Fermente Thieme 1928

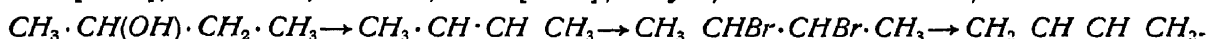
A Hesse

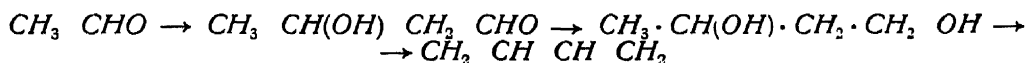
Butadien-1,3, Erythren, Vinylathylen, Divinyl, CH_2 $CH \cdot CH$ CH_2, zuerst von A HENNINGER (*Ann Chim.* [6] **7**, 216 [1886], cf E CHARON, *Ann. Chim.* [7] **17**, 234 [1899]) durch Erhitzen von Erythrit mit Ameisensaure erhalten, ist ein bei – 5 bis – 4° unter 713 *mm* Druck siedender Kohlenwasserstoff Er findet sich im komprimierten Leuchtgas, im Steinkohlenteer und entsteht auch, wenn man Fuselol-

dämpfe durch rotglühende Rohren leitet (CAVENTOU, *A* **127**, 93 [1863], THIELE, *A.* **308**, 337 [1899]), er wird in reinster Form durch „HOFMANNschen Abbau" (erschöpfende Methylierung u s w) von n-Methylpyrrolidin gewonnen (G CIAMICIAN und P. MAGNAGHI, *Gazz. chim Ital.* **15**, 504, *B.* **18**, 2081 [1885]) Für die Darstellung (C HARRIES, *A* **383**, 179 [1911]; *Bayer, D. R. P.* 241 895) geht man vom Phenol aus, das nach der SABATIERschen Methode hydriert und dann durch Oxydation in Adipinsaure (Bd. **I**, 178) übergeführt wird Letztere wird auf üblichem Wege in ihr Amid und dieses durch unterchlorige Säure in Tetramethylendiamin verwandelt. Aus der Base erhält man dann durch erschopfende Methylierung den Kohlenwasserstoff.

$$C_6H_5OH \rightarrow \begin{array}{c} CH(OH) \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\ CH_2\ CO_2H \\ CH_2\ CH_2\ CO_2H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\ CH_2\ CO\ NH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\ CO\ NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\ CH_2\cdot NH_2 \\ CH_2\ CH_2\ NH_2 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\ OH \\ CH_2\ CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH.CH_2 \\ CH\ CH_2 \end{array}$$

Ein zweites Verfahren, das auch die Gewinnung großerer Mengen Butadien gestattet, verwendet sekundaren Butylalkohol, der durch Reduktion von Methyläthylketon oder durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Acetaldehyd entsteht, als Ausgangsmaterial. Durch Wasserabspaltung liefert er Butylen, letzteres Butylenbromid. Dieses wird mit Natronkalk erhitzt. Das entstandene Butadien muß zu weiterer Verwendung einer gründlichen Reinigung unterzogen werden (cf J. THIELE, *A.* **308**, 337 [1899]; HARRIES, *A.* **383**, 181 [1911], *Bayer, D. R. P.* 264 264).

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot CH\cdot CH\ CH_3 \rightarrow CH_3\ CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3 \rightarrow CH_2\ CH\ CH\ CH_2.$$

Ein drittes Verfahren geht vom Acetaldehyd aus. Er wird in üblicher Weise zu Aldol (Bd. **I**, 194) kondensiert, aus dem man durch Reduktion Butandiol-(1,3) (Butylenglykol) gewinnt Letzteres liefert durch Wasserabspaltung Butadien.

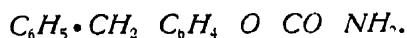
$$CH_3\ CHO \rightarrow CH_3\ CH(OH)\ CH_2\ CHO \rightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\ OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2\ CH\ CH\ CH_2$$

(*Bayer, D. R. P* 261 642; I OSTROMYSSLENSKI, *D R P.* 314 364, *Journ Russ phys-chem Ges.* **47**, 1947, *Chem. Ztrlbl.* **1916**, I, 1135, L. P KYRIAKIDES, *Journ. Amer. chem Soc* **36**, 980 [1914]).

Schließlich gewinnt man durch Uberleiten eines Gemisches von Alkohol- und Aldehyddampf uber erhitzte Tonerde in reichlicher Menge Butadien, so daß dieses Darstellungsverfahren wohl z Z. das einfachste und billigste ist (OSTROMYSSLENSKI und S. KIELBASINSKI, *Journ. Russ phys-chem. Ges* **47**, 1509, *Chem Ztrlbl.* **1916**, I, 875)

Uber Darstellungsverfahren s. ferner *D. R. P* 247 144, 247 145, 247 271, 248 738, 251 217, 252 499, 261 876, 262 553, 262 884, 263 016, 264 245, 265 172, 267 040, 283 162, 286 640, 346 700, cf auch W H PERKIN jun, *Journ Soc chem Ind* **31**, 616 [1912]

Butadien kann leicht zu einem kunstlichen Kautschuk (s d) polymerisiert werden. *G Cohn*

Butolan (*I G*), Carbaminsaureester des p-Oxydiphenylmethans

$$C_6H_5\cdot CH_2\ C_6H_4\ O\ CO\ NH_2.$$

Nach *D. R P* 296 889 wird p-Benzylphenol mit Phosgen behandelt und das Reaktionsprodukt mit wasserigem Ammoniak umgesetzt Farblose und geruchlose Krystalle vom *Schmelzp.* 142—144°, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht loslich in heißem Wasser, Benzol, Alkohol, Essigäther. Spaltet sich im Organismus in Carbaminsaure und das wurmtotende p-Benzylphenol. Tabletten je 0,5 *g* als Oxyurenmittel

Dohrn

Butter s. Milch

Butterfarbe. Zum Färben von Butter, Margarine und anderen Fetten bedient man sich natürlicher Farbstoffe wie Orlean, Curcuma u. s. w., oder Kunstprodukte, welche einfachst konstituierte Azofarbstoffe darstellen und, um fettlöslich zu sein, frei von Sulfo- und Carboxylgruppen sein müssen. Am meisten wird Dimethylaminoazobenzol („Dimethylgelb", „Buttergelb") angewendet, ferner Anilinazo-β-naphthol, Benzolazoresorcin, Anilinazo-β-naphthylamin und o-Toluidinazo-β-naphthylamin, Aminoazobenzol und Aminoazotoluol.

Zum Nachweis eines Farbstoffes schüttelt man das geschmolzene Fett mit der 1–2fachen Menge Eisessig. Ist letzterer nach dem Erkalten gelb gefärbt und bleibt es auch nach Zusatz von etwas Salpetersäure, so enthielt das Fett einen natürlichen Farbstoff Färbt sich die gelbe Eisessiglösung mit der Salpetersäure rosa, so liegt ein künstlicher Farbstoff vor (R W CORNELISON, *Journ Amer chem. Soc* **30**, 1478 [1908]) *G Cohn.*

Buttersäure. Es sind zwei Isomere bekannt. die normale Buttersäure (I.),

$$\text{I} \quad CH_3 \cdot CH_2 \; CH_2 \cdot CO_2H \qquad \text{II} \quad (CH_3)_2CH \; CO_2H$$

auch Gärungsbuttersäure oder kurzweg Buttersäure genannt, und die Isobuttersäure (II.). Nur die erstere hat technische Bedeutung.

Eigenschaften. Buttersäure ist eine bei gewöhnlicher Temperatur sehr bewegliche, farblose, ätzende Flüssigkeit, von durchdringend ranzigem, an Essigsäure erinnerndem Geruch und stark saurem, brennendem Geschmack. In verdünntem Zustande haben ihre Dämpfe einen unangenehmen, schweißartigen Geruch. Sie erstarrt zu blätterigen Krystallen, welche bei $-7,9^0$ schmelzen. Der *Kp* liegt bei $162,3^0$. Sie ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar und läßt sich durch Kochsalz, Chlorcalcium oder vorteilhafter entwässertes Aluminiumsulfat aus der wässerigen Lösung wieder abscheiden. Letztere rötet Lackmus und entfärbt mit Phenolphthalein schwach rotgefärbtes Alkali, Methylorange wird durch eine Lösung von Buttersäure, welche kein buttersaures Salz enthält, gerötet Buttersäure ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr empfindlich. Beim längeren Kochen mit *konz* Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure, Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat in saurer Lösung verbrennen die Buttersäure zu Kohlendioxyd und Essigsäure, alkalische Permanganatlösung liefert Oxalsäure

Vorkommen Buttersäure findet sich als Glycerid (Butyrin) in der Kuhbutter in Mengen bis 6%, wo sie 1814 von CHEVREUL entdeckt wurde. Sie ist in Form ihres Hexylesters im Öl der Früchte von Heracleum giganteum sowie als Octylester in denjenigen von Pastinaca sativa (*A.* **166**, 80) enthalten. In freiem Zustande kommt sie im Schweiß und in der Fleischflüssigkeit vor, zuweilen auch im Magen- und Dickdarminhalt und in dem übelriechenden Safte, den manche Laufkäfer aus einer Drüse am After ausspritzen. Sie bildet sich beim Ranzigwerden der Fette, insbesondere der Butter (weshalb alte Butter stets nach Buttersäure riecht) und der Ölsäure Durch Fäulnis von Eiweißstoffen wie Fibrin und Casein entsteht buttersaures Ammonium; hierauf ist vielleicht ihr Vorkommen im Limburger Käse, in der Ackererde, in Morasten, in Dünger und Jauche, im Flußwasser und in manchen Mineralwässern zurückzuführen. Auch bei der Behandlung der Eiweißkörper mit Braunstein und Schwefelsäure, bei der trockenen Destillation von Holz (Holzessigbereitung) und Tabak (Tabaksaft) und durch Oxydation des n-Butylalkohols wird Buttersäure gebildet

In weitaus größter Menge aber entsteht die Buttersäure bei den verschiedensten Gärungsprozessen unter der Einwirkung zahlreicher Bakterien auf die Zuckerarten (Mannit, Dulcit, Traubenzucker, Rohrzucker) sowie auf Stärke, Dextrin, Glycerin und milchsaure Salze (Vorkommen im Sauerkraut und in sauren Gurken).

Darstellung. Buttersäure wird im allgemeinen durch Vergärung von Kohlehydraten mittels geeigneter Mikroorganismen gewonnen. In neuerer Zeit sind aber auch halb und rein synthetische Darstellungsverfahren bekanntgeworden.

Bei den ältesten Verfahren bildete Stärke das Ausgangsmaterial. Sie wurde verkleistert und ev. durch Zusatz von Malz verzuckert Als Gärungserreger dienten in Faulnis versetztes Fleisch, Leber, Käse u. s. w. Schon frühzeitig hatte man erkannt, daß die Erreger der Buttersäuregärung gegen freie Säuren empfindlich sind, und diese durch Zusatz von Kreide zur Gärflüssigkeit unschädlich gemacht (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 146, **165**, 127; PRIBRAM, *Jahrber Chem.* **1879**, 614). Vielfach wurde auch Magermilch der Buttersäuregärung unterworfen.

Da bei diesen Verfahren stets Milchsäure als Zwischenprodukt gebildet wurde und durch Verwendung zweifelhafter Garungserreger, wie Fleisch oder Käse, die Ausbeuten an Buttersäure infolge der Bildung von Nebenprodukten wechselten, suchten FITZ (*B.* **9**, 1348; **10**, 276; **11**, 52; **13**, 1309; **16**, 1438; **29**, 2736, Ref. 72; **30**, 451) und nach ihm EMMERLING (*B.* **29**, 2726 [1896]), v. KLECKI (*Chem. Ztrlbl.* **1896**, II, 253), BEIJERINCK (*Chem. Ztrlbl.* **1897**, I, 330), SCHATTENFROH, GRASSBERGER (*Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 1249; II, 1060; **1900** I, 777; **1903** II, 842) diesem Übelstande dadurch abzuhelfen, daß sie ein reines, gleichmäßiges Aussaatmaterial verwendeten.

FITZ ubergießt 100 *g* Starke mit 2 *l* Wasser von 40° und fügt als Nahrstoffe 0,1 *g* Kaliumphosphat, 0,02 *g* Magnesiumsulfat, 1 *g* Ammoniumchlorid und zur Bindung der entstehenden Sauren 50 *g* Calciumcarbonat hinzu Gleichzeitig wird eine Handvoll Heu in 1/4 *l* Wasser geweicht und die abgeseihte Flussigkeit 5′ gekocht. Sie enthalt die zur Umwandlung der Starke in Buttersäure erforderlichen Garungserreger, deren Sporen durch die Erhitzung nicht abgetotet werden, und wird der Starkelosung hinzugefugt. Die Garung ist nach 10stundigem Stehen bei 40° vollendet Als Endprodukte werden 1 *g* Weingeist, 34,7 *g* Buttersaure, 5,1 *g* Essigsaure und 0,33 *g* Bernsteinsäure erhalten.

Versuche mit reinen Gärungserregern, z B Bacillus butylicus, bei denen an Stelle der Stärke Glycerin, Mannit und Rohrzucker traten, hatten folgenden Verlauf

Als Garflussigkeit diente eine Losung von 180 *g* Glycerin bzw. Mannit oder Rohrzucker, 0,1 *g* Kaliumphosphat, 0,02 *g* Magnesiumsulfat, 1 *g* Salmiak, 30 *g* Calciumcarbonat – bei Anwendung von Rohrzucker wurden 70 *g* Calciumcarbonat genommen – in 6 *l* Wasser, welches auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit einer Aussaat von Bacillus butylicus versetzt wurde. Die Gärung dauerte 21 Tage. Je 110 *g* Glycerin, Mannit oder Rohrzucker ergaben:

	Glycerin	Mannit	Rohrzucker
Butylalkohol . .	8,1	10,2	0,5
Buttersaure	17,4	35,4	42,5
Milchsaure	1,7	0,4	0,3
Bernsteinsaure	–	0,01	Spur
Trimethylenglykol	3,4	–	–

Nach BUCHNER und MEISENHEIMER (*B* **41**, 1410) verlauft die Garung bei Glycerin und Glucose mittels Bacillus butylicus wie folgt

Es ergeben

	100 *g* Glycerin	100 *g* Glucose		100 *g* Glycerin	100 *g* Glucose
n-Butylalkohol .	19,6 *g*	0,7 *g*	n-Buttersaure	0,7 *g*	26,0 *g*
Athylalkohol	10,4 „	2,8 „	Essigsaure	1,0 „	7,5 „
Kohlendioxyd	42,1 „	48,1 „	Milchsäure	3,4 „	10,0 „
Wasserstoff	1,9 „	1,6 „	Trimethylenglykol	Spuren	–
Ameisensaure	4,0 „	3,4 „			

Als Ausgangsmaterial fur die Darstellung der Buttersaure im großen dienen ausschließlich billige Starkesorten (Kartoffel-, Reis-, Maisstärke, minderwertiges Mehl) und die Abfalle der Rübenzuckerfabrikation (Melasse) Die Starke wird durch Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen bis 100° verkleistert und wie bei der Spiritusbereitung mit fein zerquetschtem und mit Wasser angeteigtem Grünmalz bei 57–60° eingemaischt. Sie verwandelt sich hierbei unter dem Einfluß der Malzdiastase in Zucker und Dextrin und wird wasserloslich. Die Konzentration der Losung entspricht zuletzt etwa 10% Starke Man vergart in großen holzernen Bottichen, die in mit Dampf heizbaren Garraumen aufgestellt sind Einhalten einer Gartemperatur von 35–40°, sauberes Arbeiten und lebhafte Vergärung sind Bedingung fur die Erzielung guter Ausbeuten Da die stickstoffhaltigen Bestandteile der Starke für die Ernährung der Bakterien nicht genugen, müssen, besonders bei der Vergärung von Melasse, reichliche Mengen stickstoffhaltiger Nahrstoffe zugefuhrt werden. Als solche werden verwendet pflanzliche und tierische Eiweißstoffe, wie Auszuge von Kleie, Malzschrot, Getreideschrot oder Pepton, sowie anorganische Salze wie Ammoniumchlorid, -phosphat, -nitrat, Kaliumphosphat u a. Da freie

Buttersäure das Wachstum der Bakterien hemmen und den Gärprozeß vorzeitig zum Stillstand bringen würde, fügt man jedem Ansatz zur Neutralisation 50–60% Schlammkreide hinzu. Dann kocht man den Inhalt der Bottiche mit direktem Dampf auf. Dadurch werden wilde Hefen und Milchsäurebakterien, aber auch ein Teil schon vorhandener Buttersäurebakterien, die sog. beweglichen, vernichtet, während die Sporen der unbeweglichen Bakterien und des Heubacillus (Bacillus subtilis) erhalten bleiben. Dieser ist für den Verlauf der Gärung ohne Nachteil, weil er durch seine Lebenstätigkeit den für die anaeroben Buttersäurebakterien giftigen Sauerstoff absorbiert. Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß bei Anwendung einer einzelnen Bakterienreinkultur die Gärung träge verläuft und bald aufhört, während andererseits bei spontaner Vergärung die Ausbeuten beträchtlich schwanken. Man zieht deshalb sog. natürliche Reinzuchten vor, d. h. Anreicherungen von Bakteriengemischen, die durch wiederholtes Überimpfen besonders widerstandsfähig und wirksam gemacht wurden. Da der günstige Verlauf der Gärung von einer möglichst großen Einsaat dieser in lebhaftem Wachstum befindlichen Bakterien abhängig ist, hält man sich in kleineren Behältern sorgfältig bereitete Gärungen vorrätig. Mit ihnen wird der Inhalt der großen Bottiche geimpft, nachdem er die für das Optimum der Gärung erforderliche Temperatur erreicht hat. Durch eine Rührvorrichtung wird hierauf die Masse mehrere Male täglich durchgerührt. Bald entweichen große Mengen Kohlensäure und Wasserstoff; ferner bilden sich neben Buttersäure stets Milchsäure und je nach Pilzart und Nährlösung wechselnde Mengen Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, Äthylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol u. a. Die Gasentwicklung hört unter normalen Verhältnissen nach 8–10 Tagen auf, und die Gärung ist alsdann beendet. Man filtriert jetzt von der unveränderten Kreide ab und engt das Filtrat im Vakuum ein. Das unter Vorsicht getrocknete Calciumbutyrat wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure (66° *Bé*) verrührt und die Rohbuttersäure unter Vakuum abdestilliert und durch Fraktionieren gereinigt. Statt mit Schwefelsäure kann man die Zerlegung des Calciumbutyrats auch mit Salzsäure (*D* 1,19) bewirken. Die Buttersäure schwimmt alsdann als Öl auf der spezifisch schwereren Calciumchloridlauge. Sie ist in diesem Falle durch kleine Mengen Salzsäure verunreinigt und wird durch Destillation über Natriumbutyrat rein erhalten. Statt die Lösung des Calciumbutyrates einzuengen, kann man sie auch mit Soda in Natriumbutyrat und Calciumcarbonat umsetzen. Man filtriert und zersetzt das Natriumsalz ebenfalls mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Über die Reinigung der rohen Buttersäure durch Destillation mit 1% H_2SO_4, ein Verfahren, das bestimmt mit großen Verlusten verbunden ist, s. *A. P.* 1 580 144 der COMMERCIAL SOLVENTS CORP.

Zur Herstellung chemisch reiner Säure verwandelt man die zwischen 160–165° übergehende Fraktion der Rohbuttersäure in das Calciumsalz und wäscht dieses mit heißem Wasser nach, dann zersetzt man mit Mineralsäure. Oder man führt die oberflächlich fraktionierte Buttersäure in den Äthylester über (BANNOW, *B.* **19**, 2552 [1886]), welchen man seinerseits in Kolonnenapparaten genau fraktioniert. Der reine Ester wird mit Alkali oder Kalkmilch verseift und die reine Buttersäure mit Hilfe von Salzsäure oder Schwefelsäure aus den Salzen gewonnen.

Nach einem Verfahren von EFFRONT (Sucr. Belg. **36**, 542 [1908], Sucr. indigène **72**, 552 [1908], *D. R. P.* 215 531) erhält man Buttersäure, indem man Brennereischlempe oder Abfälle der Zuckerfabrikation, welche beide reich an stickstoffhaltiger organischer Substanz sind, in schwach alkalischem Zustand unter Zusatz von Aluminiumsalzen und in Gegenwart von Luft 3–4 Tage bei 40–45° durch Einsaat von 1–2 *Vol.-%* Preßhefe oder Gartenerde vergärt. Hierbei verwandeln die in der Preßhefe bzw. Gartenerde enthaltenen Enzyme (Amidasen) etwa 90% des Gesamtstickstoffs in Ammoniak. Als Nebenprodukte aber entstehen beträchtliche Mengen flüchtiger Fettsäuren: Essig-, Propion- und Buttersäure. 1000 *kg* Melasseschlempe von 1,026–1,032 *spez. Gew.* liefern auf diese Weise 95–120 *kg* der genannten Fettsäuren, aus welchen man in üblicher Weise die Buttersäure isoliert (neben 75 *kg* Ammoniumsulfat und etwa 3 *hl* Alkohol) (C. MATIGNON, *Chem.-Ztg.* **38** 386 [1914]).

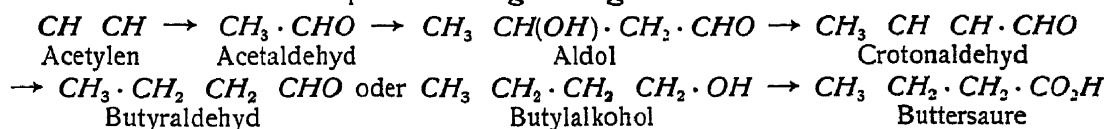
Holzzucker (s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 708) wird als Ausgangsstoff zur Erzeugung von Buttersäure von LEFRANCE & CIE. (*F. P.* 541 535; *E. P.* 186 572 [1922]) vorgeschlagen. 100 *kg* Holzabfälle liefern angeblich 9–9,5 *kg* Buttersäure. Das Verfahren, für das in Frankreich sehr viel Reklame gemacht

wird, enthält absolut nichts Neues (s *Ztschr angew. Chem* **39**, 798 [1926], *Bull Assoc Chimistes Sucr Dist* **43**, 409 sowie *Chem. Ztrbl* **1926**, II, 1710) Der gewonnene rohe buttersaure Kalk liefert bei der trockenen Destillation das sog Ketol, das ein Gemisch von Aceton, Dipropylketon nebst anderen Ketonen darstellt und als Zusatz zum Alkohol-Benzin-Gemisch (Kraftstoff) und besonders als Lösungsmittel für Celluloselacke Verwendung finden soll Auch aus Meeresalgen will man durch Vergärung Buttersäure neben Essigsäure gewinnen, die Rückstände sollen auf Jod und Kalisalze verarbeitet werden (Soc Darrasse Frères und L Dupont, *F P.* 520 456, *A. P* 1 371 611)

Wie schon zu Anfang erwähnt wurde, findet sich Buttersäure auch im Nachlauf der Essigsäuredestillation, aus dem sie durch wiederholtes Fraktionieren gewonnen wird.

In neuerer Zeit sind Verfahren zur Erzeugung von Buttersäure ausgearbeitet worden, die großes Interesse beanspruchen. Das eine geht vom normalen Butylalkohol (s. d.) aus, der jetzt in großem Maßstabe durch Vergärung von Kohlenhydraten neben Aceton bzw. synthetisch gewonnen wird. Man oxydiert den Alkohol entweder direkt zu Buttersäure oder erst zu Butyraldehyd, der dann durch weitere Oxydation in Buttersäure übergeführt wird. Das zweite Verfahren ist rein synthetisch: Acetylen liefert zunächst Acetaldehyd (s. d), der zu Aldol kondensiert wird. Aus letzterem stellt man durch Abspaltung von Wasser Crotonaldehyd (s d.) dar, der dann zu Butylalkohol oder Butyraldehyd reduziert wird Ersterer wird, wie angegeben, direkt oder indirekt in Buttersäure verwandelt, letzterer direkt zur Säure oxydiert. Fast alle diese Operationen geben gute Ausbeuten.

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH\;CH} \rightarrow \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3\cdot CHO} \rightarrow \underset{\text{Aldol}}{CH_3\;CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO} \rightarrow \underset{\text{Crotonaldehyd}}{CH_3\;CH\;CH\cdot CHO}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Butyraldehyd}}{CH_3\cdot CH_2\;CH_2\;CHO} \text{ oder } \underset{\text{Butylalkohol}}{CH_3\;CH_2\cdot CH_2\;CH_2\cdot OH} \rightarrow \underset{\text{Buttersäure}}{CH_3\;CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$$

1. Verfahren. Man kann Butylalkohol direkt zu Buttersäure oxydieren, indem man ihn mit alkalischer Permanganatlösung behandelt (Fournier, *Compt. rend. Acad Sciences* **144**, 333) oder in Dampfform über erhitztes Platin leitet (Soc. Française des Distilleries de l'Indo-Chine, Paris, *E. P* 156 775 [1921]). Beide Verfahren sind ohne Interesse. Technisch verfährt man derart, daß man Butylalkohol in Dampfform mit Luft an einem Katalysator zu Butyraldehyd oxydiert. Als Katalysator wird stets Kupfer benutzt Am besten stellt man ihn dar, indem man Kupferoxyd schmilzt, es nach dem Erstarren zerkleinert und mit Wasserstoff ganz oder teilweise reduziert (D A Legg und M. A Adam, *E P* 166 249 [1919]) Man leitet den dampfförmigen, mit etwa 10% Wasser versetzten Butylalkohol mit Luft zusammen über den auf 280—300° erhitzten Katalysator. Die Ausbeute an Butyraldehyd beträgt etwa 90% (Adam, *F. P.* 543 569, *A. P.* 1 418 448, Adam und Legg, *E P* 173 004; Commercial Solvents Corp, *A P* 1 576 544, Ch Weizmann und St. F Garrard, *Journ chem Soc London* **117**, 324 [1920]) Den Butyraldehyd reinigt man, indem man ihn, mit 6% Wasser versetzt, im Vakuum destilliert (Commercial Solvents Corp., *A P* 1 556 067) Durch Zusatz von etwas Hydrochinon (Pyrogallol u s w) oder Jod kann man ihn haltbar machen (Commercial Solvents Corp., *A P* 1 550 869) Er bildet eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch Kp 75°, D_4^{20} 0,8170, löslich in 27 Tl Wasser Bildet mit 6% Wasser ein bei etwa 68° konstant siedendes Gemisch Polymerisiert sich leicht zu Parabutyraldehyd (Kp_{760} 210—220°, Kp_{35} 129—130°, D^{21} 0,917)

Die Oxydation des Butyraldehyds zu Buttersäure, gleichfalls durch Luft bewirkt, erfordert einen anderen Katalysator Gut soll sich Manganbutyrat bewährt haben, das in dünner Schicht auf Schamottestücke aufgetragen wird Man leitet den Aldehyd durch eine mit diesem Katalysator beschickte Reaktionskolonne, während man von unten Luft unter schwachem Überdruck einführt und die Temperatur auf 75—80° hält (Adam, *F. P* 543 569, *A P* 1 418 448, Adam und Legg, *E P* 173 004 [1920], Commercial Solvents Corp, *A P* 1 580 137, 1 599 737) Ausbeute 80—83%. Zweckmäßiger erscheint es jedoch nach dem *A. P* 1 179 420 von E Galitzenstein und M Mugdan und der zurückgezogenen Anmeldung C 27368 von N Grünstein

und CHEM. FABRIK F. ACETYLENVERWERTUNG, Frankfurt a. M. (*Friedländer* 14, 283), den Butyraldehyd durch Einleiten von Sauerstoff ev. bei Gegenwart von *Mn*- oder *Fe*-Verbindungen bei 35—40° zu Buttersäure zu oxydieren.

Man kann eine wässerige Buttersäurelösung durch direkte Fraktionierung nicht wasserfrei erhalten, weil sie mit 12% Wasser ein konstant bei 99° siedendes azeotropisches Gemisch gibt, wohl aber durch Destillation mit Toluol oder Buttersäuremethylester (E. COPPÉE, *E. P* 228 832; s. auch COMMERCIAL SOLVENTS CORP., *A. P.* 1 580 144).

2. Verfahren. Das Verfahren geht, wie erwähnt, vom Acetylen aus, das durch eine Reihe von Zwischenstufen in Butylalkohol oder Crotonaldehyd übergeführt wird. Die Oxydation des Butylalkohols erfolgt in der eben geschilderten Weise. Der Crotonaldehyd wird mit zur vollständigen Hydrierung unzureichenden Mengen Wasserstoff zusammen (auf 100 cm^3 Crotonaldehyd in Dampfform 30 *l* Wasserstoff) bei 170° über feinverteiltes Kupfer geleitet. Das Reaktionsprodukt besteht aus 80% Butyraldehyd und 20% unverändertem Crotonaldehyd, ist aber frei von Butylalkohol. Verwendet man auf 100 cm^3 Crotonaldehyd 50 *l* Wasserstoff, eine Reaktionstemperatur von 180° innehaltend, so entsteht ein Gemisch von 60% Butyraldehyd und 40% Butylalkohol (*BASF, D. R P.* 416 906). Weiterverarbeitung erfolgt in angegebener Weise. Nach *E. P.* 147 118 von N. GRUNSTEIN ist bei der Hydrierung die Gegenwart von Wasserdampf für die Ausbeute von Vorteil. Nach *E. P.* 271 103 des *Consortiums* wird flüssiger Crotonaldehyd mit *Ni* unter Druck von 10 *Atm.* hydriert, wobei zunächst nur die Doppelbindung, nicht aber die Aldehydgruppe hydriert wird.

Die Darstellung der synthetischen Buttersäure wird auch in der Weise ausgeführt, daß zunächst Crotonaldehyd zu Crotonsäure mit Sauerstoff oxydiert und die letztere dann im Dampfzustande an Nickelkontakten hydriert wird.

Anwendung. Im Handel sind die verschiedensten Marken der Buttersäure üblich sowohl in reiner und konzentrierter als auch technischer, mehr oder weniger hochprozentiger Ware Die technische Buttersäure findet in der Gerberei Verwendung, wo sie wegen der Löslichkeit ihres Calciumsalzes als Ersatz für Milchsäure zum Entkalken von Sohlleder (Schwellen) benutzt wird. Die reinen Sorten dienen zur Herstellung der verschiedenen Buttersäureester, welche in der Fabrikation der Fruchtäther eine Rolle spielen. Die Veredlung der Margarine durch Einverleibung von Buttersäureestern, welche in der Naturbutter vorhanden sind, würde eine große Verwendung der Buttersäure ermöglichen (vgl. *D R P* 407 180 von W. NORMANN).

Salze der Buttersäure (Butyrate). Sie sind in trockenem Zustande geruchlos; in feuchtem riechen sie mehr oder weniger nach der Säure Mit Ausnahme des Silber-, Mercuro- und Bleisalzes sind sie in Wasser leicht löslich. Sie werden von diesem meist schwer benetzt und rotieren auf seiner Oberfläche wie Campher. Technisch von Bedeutung sind die Ammonium-, Natrium- und Calciumverbindung

Das Ammoniumsalz entsteht durch Neutralisieren der Säure mit Ammoniak Es ist zerfließlich und kommt in flüssigem Zustande in den Handel.

Das Natrium- und Calciumsalz sind Zwischenprodukte der Buttersäurefabrikation. Das Calciumbutyrat, $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$, ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem

100 Tl Wasser lösen

bei 0°	19,40 Tl wasserfreies Salz		bei 65—80°	15,00 Tl wasserfreies Salz
„ 20°	17,56 „ „ „		„ 85°	15 04 „ „ „
„ 40°	15,92 „ „ „		„ 100°	15,81 „ „ „
„ 60°	15,05 „ „ „			

Das Löslichkeitsminimum liegt bei 70°

Beim Kochen der kaltgesättigten wässerigen Lösung fallen 23% der bei 0° gelösten Menge aus, die sich beim Erkalten wieder auflösen, die Ausscheidung beginnt bereits bei 30° Das Calciumsalz dient häufig zur Reinigung und charakteristischen Unterscheidung der Buttersäure von anderen Säuren, es krystallisiert aus heißer Lösung in rhombischen Prismen, aus kalten Lösungen beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Blättchen

Bei der Destillation geht das Kalksalz in Butyron, Dipropylketon, $C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$, über. Bei 143,5° siedende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die sich auch im Acetonnachlauf findet, sowie im Ketol, Bd. I, 114

Buttersäureester. Die wichtigsten Ester der Buttersäure sind Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Amylester.

Der Athylester entsteht, wenn Butter mit Lauge verseift und die Seife mit Alkohol und Schwefelsaure destilliert wird, oder bei der Destillation von Alkohol mit einfach rektifizierter Buttersäure und *konz.* Schwefelsäure. Letzteres Verfahren kommt für die Fabrikation fast allein in Betracht.

Man vermischt 2 Tl Buttersaure mit 2 Tl 95%igem fuselfreien Sprit und verruhrt mit 1 Tl. *konz* Schwefelsäure. Nach einer anderen Vorschrift werden 4 Tl Buttersaure, 4 Tl Alkohol und 4 Tl. *konz* Schwefelsaure genommen. Der Buttersaureathylester scheidet sich nach einiger Zeit auf der Oberflache als Ol ab, das mit Sodalosung gewaschen und rektifiziert wird Man kann den Rohester auch mit Kreide neutralisieren und uber Chlorcalcium entwassern. Alsdann wird destilliert und über gebrannter Magnesia nochmals rektifiziert.

Mit weniger Alkohol und Mineralsaure kommt man aus, wenn man in folgender Weise arbeitet: 100 Tl. Alkohol, 160 Tl. Buttersaure, 10 Tl Schwefelsaure werden auf 80° erwarmt und dann 12 h stehengelassen Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser und verdunnter Sodalosung gewaschen und rektifiziert.

Reiner Buttersäureäthylester ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von starkem, angenehm obstartigem Geruch, in verdünntem Zustande an Ananas erinnernd. Kp_{760} 119,9°; D^{18} 0,8978. Der Butteräther des Handels ist ein Gemisch von n-Buttersäureathylester mit anderen, ähnlich riechenden und schmeckenden Estern. Er dient zur Darstellung von künstlichem Rum sowie den meisten Fruchtäthern (s. d.). Seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasol (Ananasather, Ananasessenz, pine apple oil) Man hat den Ester auch als Plastifizierungsmittel fur Celluloseester vorgeschlagen (EASTMAN KODAK COMPANY, *A. P.* 1 398 949, 1 405 448).

Die Herstellung der übrigen Ester geschieht analog, und ihre Verwendung ist die gleiche wie bei dem Äthylester.

Methylester, farblose Flussigkeit, Kp_{760} 102,3°, riecht nach Reinetten.

Isobutylester, farblose Flussigkeit, Kp_{760} 156,9°, erinnert im Geruch an Ananas.

Amylester, farblose Flüssigkeit, Kp_{760} 178,6°, riecht nach Birnen und dient zur Herstellung von Ananasäther, Bananenather, Erdbeeräther u s. w, s d. unter Fruchtäther, kunstliche

Über Verwendung von Buttersäureestern hoherer Alkohole (Benzylalkohol, Geraniol, Phenylathylalkohol, Linalool u. s w.) in der Parfümerie s. M FLORIANE, Amer Parfumer **17**, 392 [1922], P MIRGODIN, Parfumery Essenz. Oil Record **13**, 385; *Chem Age* **7**, 856 [1922], A M. BURGER, Riechstoffindustrie **1926**, 131.

Szameitat, G Cohn

Butylalkohole, $C_4H_9\ OH$ Den vier theoretisch moglichen Butylalkoholen kommen folgende Bezeichnungen und Konstitutionsformeln zu

1 Butanol-(1), Propylcarbinol, prim Normalbutylalkohol, n-Butylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2\ CH_2\ CH_2\ OH$

2 Butanol-(2), Methylathylcarbinol, sek Normalbutylalkohol, sek Butylalkohol, $CH_3\ CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

3. 2-Methyl-propanol-(1), Isopropylcarbinol, prim Isobutylalkohol, Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2\ OH$.

4. 2-Methyl-propanol-(2), Trimethylcarbinol, tert Isobutylalkohol, tert Butylalkohol, $(CH_3)_3C \cdot OH$

1. n-Butylalkohol ist eine Flüssigkeit. Kp_{760} 117,7° Schmilzt, krystallinisch erstarrt, bei −79,9°, glasig erstarrt bei −122°. D^{20}_{4} 0,8094. 1 *Vol* Butylalkohol lost bei 15° 0,3 *Vol.* Wasser und wird bei 15° von 11 *Vol* Wasser gelöst Wird aus der wässerigen Losung durch Calciumchlorid oder Kaliumcarbonat gefallt Die Oxydation liefert Butyraldehyd und Buttersäure.

Darstellung. Synthetisch erhalt man den Alkohol aus Athylenoxyd und Äthylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von 82% d. Th. (V GRIGNARD, *Bull Soc chim France* [3] **29**, 946, HENRY, *Compt rend Acad. Sciences* **145**, 155), aus Butyraldehyd durch Behandlung mit Natriumamalgam (A. LIEBEN und A. ROSSI, *A* **158**, 137 [1871], LIEBEN, *A* **165**, 145 [1873]), aus Buttersäuremethylester durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT und BLANC, *Bull Soc. chim. France* [3] **31**, 672 [1904], *D. R P.* 164294), aus Crotonaldehyd durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN und ZEISEL, *Monatsh Chem.* **1**, 823, 840 [1880]) oder besser mit Wasserstoff bei Gegenwart eines Katalysators Die Hydrierung unter Verwendung von Nickel ist zuerst von R DOURIS (s u) ausgeführt worden (s auch N. GRUNSTEIN, *F. P* 518240). Nach dem *D. R. P* 407837 der *BASF* wird Kupfer als Katalysator verwendet, und dieses Verfahren wird anscheinend in großem Maßstabe durchgefuhrt

Man leitet darnach den Crotonaldehyd (s. d) mit überschüssigem Wasserstoff zusammen über einen Katalysator, der durch Reduktion von gefälltem Kupferhydroxyd bei etwa 200—250° erhalten wird Die Temperatur wird auf etwa 180° gehalten Der Aldehyd liefert eine gleiche Menge Butylalkohol. Man kann auch die Darstellung des Crotonaldehyds aus Aldol mit der Reduktion in einer Operation vereinigen. Man leitet dann rohes, etwa 75% der reinen Verbindung enthaltendes Aldol bei etwa 200° mit heißem, überschüssigem Wasserstoff über den Katalysator und erhält 50% des angewendeten Rohaldols an Butylalkohol (*D. R P* 407837). GRUNSTEIN empfiehlt einen Nickelkatalysator und nimmt die Reduktion bei Gegenwart von Wasserdampf vor. R VAN RISSGHEM (*Bull. Soc. chim. Belg.* **28**, 335 [1919]) erhielt mit Nickel aus 1200 *g* Crotonaldehyd 500 *g* Butylalkohol und 600 *g* höher siedende Produkte, aus denen 190 *g* Butyraldehyd-dibutylacetal, $C_3H_7 \cdot CH(O \cdot C_4H_9)_2$ (Kp_{18} 105—109°), isoliert werden konnten. Diese Verbindung wird leicht in Butylalkohol und Butyraldehyd gespalten (s. auch R DOURIS, *Bull Soc. chim France* [4] **9**, 922) Man sieht, daß das bei Reduktionen sonst so brauchbare Nickel in diesem Falle wesentlich schlechtere Ausbeuten als Kupfer ergibt Bisher wird synthetischer Butylalkohol von der *I G* und DR A. WACKER GES, München, hergestellt

Sehr große Bedeutung hat aber die Erzeugung von n-Butylalkohol auf biologischem Wege. Man erhalt ihn aus Stärke und zuckerhaltigen Materialien durch Vergärung mittels geeigneter Bakterien. Solcher Bakterien gibt es viele Bac orthobutylicus (GRIMBERT, *Chem. Ztrlbl* **1894**, I, 871), Bac butylicus Fitz (BUCHNER und MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1411), Granulobacter butylicum (BEIJERINCK, *Rec Trav Chim Pays-Bas* **12**, 141, s auch O EMMERLING, *B* **30**, 451, **35**, 694), Amylozyme von PERDRIX, BOTKINscher Bacillus u s w Die meisten dieser Bakterien geben aber nur geringe Ausbeuten an Butylalkohol Es ist schwer zu sagen, ob die industriell verwendeten Bakterien von den genannten wesensverschieden sind oder ob letztere nur dem Nahrboden sich anzupassen gelernt haben Zu industrieller Bedeutung gelangte die butylalkoholische Vergarung wahrend des Weltkrieges, u. zw war es nicht der Butylalkohol, an dessen Erzeugung man Interesse hatte, sondern das als Nebenprodukt, aber in reichlicher Menge entstehende Aceton, das auf dem bekannten Wege nicht mehr genugend zu beschaffen war Anscheinend war es CH WEIZMANN, der zuerst im Kriege der englischen Regierung passende Bakterienkulturen zur Verfugung stellte, das Verfahren einrichtete und Aceton im großen erzeugte Doch wird die industrielle Gewinnung von Butylalkohol bereits vorher im *D R P* 323533; *E. P.* 21073 [1913], *F P.* 448364, *A P* 1044368 von FERNBACH und STRANGE, im *F. P* 495532 von RICARD und im *F P.* 498703, *E. P.* 4845 [1915] von WEIZMANN beschrieben Da das Verfahren z. Z in ungewohnlich großem Maßstabe ausgefuhrt wird, mussen wir naher darauf eingehen.

Als Rohmaterial kommt in erster Linie minderwertiger, zur Verfütterung nicht geeigneter Mais in Betracht, dann auch ebensolcher Reis, ferner Dari, Maniok

Sorgho, Roßkastanien (CH. WEIZMANN, *E. P* 150360 [1917]), ferner Melasse sowie andere zucker- oder stärkehaltige Substanzen. Doch sind Maniok, Kastanien, Hülsenfrüchte und Melasse weniger gut vergärbar, sei es, daß sie Stoffe enthalten, die die Gärung beeinträchtigen, sei es, daß sie zu arm an Nährstoffen sind, die den Bakterien zusagen. Anscheinend vergären die im Großbetrieb verwendeten Bakterien die Stärke direkt, ohne vorhergehende Verzuckerung. Reis ist das beste Ausgangsmaterial, weil er bakteriologisch am reinsten ist, dann folgt Mais, dann Kartoffeln.

Als Bakterie wird sowohl in französischen wie nordamerikanischen Fabriken das Clostridium acetobutylicum verwendet. Sie ist fakultativ anaërob, sporentragend. Das Wachstumsoptimum liegt bei 37°. Eine Temperatur von 40—43° tötet die Wachstumsformen des Bacillus zwar nicht, beeinflußt aber ihre vergärende Kraft in ungünstiger Weise. Die Sporen halten eine Temperatur von 100° 10′ lang aus. Doch wird ihr Auskeimen dadurch verzögert und ihre Wachstumsfreudigkeit gemindert. 2′ langes Kochen mit Wasser schädigt aber die Sporen in keiner Weise. Die

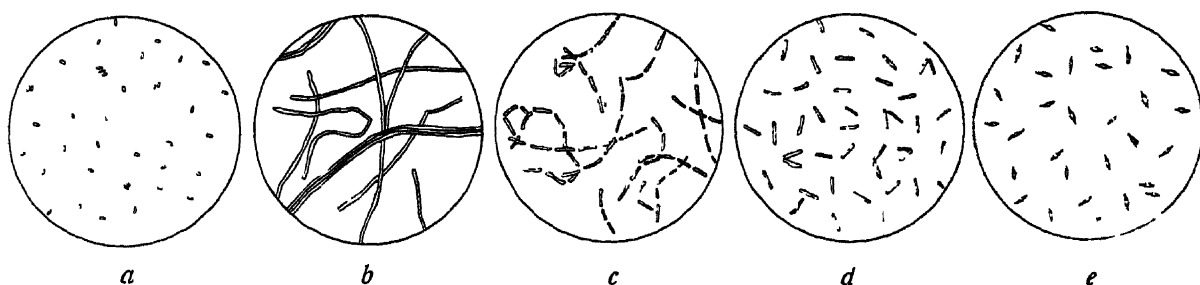



Abb. 278 Entwicklung von Clostridium acetobutylicum

a Sporen, *b* Fadenform, hervorgegangen aus den Sporen; *c* Fadenform, in Teilung begriffen; *d* normale Wachstumsform; *e* Clostridiumform;

Abb 278 zeigt deutlich den Entwicklungsgang der Bakterie, zuerst die Sporen, die dann zu fadenförmigen Gebilden auswachsen. Diese teilen sich in einzelne Bakterien, die schließlich in die sporentragenden Formen übergehen. Dieser normale Entwicklungsgang kann durch geringe Änderungen des Nährbodens gestört werden.

Bei der technischen Gärung entstehen aus 100 *kg* Stärke im Mittel 22,5 *kg* Butylalkohol, 11 *kg* Aceton und 2,7 *kg* Nebenprodukte, unter denen Alkohol überwiegt, Isopropylalkohol und Methyläthylketon aber auch zu finden sind, im ganzen also 36,2 *kg* 100 Tl. des Endproduktes bestehen also zu 62% aus Butylalkohol, zu 30,5% aus Aceton und zu 7,5% aus Nebenprodukten. Gleichzeitig entwickeln sich 36 m^3 Kohlendioxyd und 24 m^3 Wasserstoff, gemessen bei der Gärtemperatur Zu Beginn der Gärung überwiegt der Wasserstoff, später das Kohlendioxyd

Bei einer normalen Vergärung wird die Maische zunächst sauer, u zw schwankt die Acidität zwischen 2 *g* und 2,5 *g*, als H_2SO_4 berechnet, je 1 *l*, dann nimmt die Acidität ab, während Aceton und Butylalkohol auftreten Dieses Schwinden der Acidität ist die unerläßliche Bedingung einer guten Vergärung Bleibt es aus, weil fremde Bakterien eindringen, oder aus irgend einem anderen Grunde, so sinkt die Erzeugung von Butylalkohol und Aceton ganz oder fast ganz auf Null Zwar sind Diastasen bei der Vergärung nachweisbar, doch ist Glucose in der Maische immer nur in sehr geringer Menge vorhanden Bei Beginn der Vergärung wird fast ausschließlich Aceton gebildet; nach kurzer Zeit gesellt sich ihm dann der Butylalkohol zu Seine Erzeugung geht weiter, während die des Acetons schließlich fast aufhört Auch die Nebenprodukte, wie Alkohol und Isopropylalkohol, entstehen anscheinend erst gegen Ende der Vergärung. Sowohl die Bildung wie das relative Mengenverhältnis von Aceton und Butylalkohol wird durch das p_H entscheidend beeinflußt Aceton entsteht besonders, wenn $p_H < 4{,}5$ ist, während der Butylalkohol ein etwas größeres p_H, um 5 herum, verlangt Größere Änderungen des

p_H im einen oder anderen Sinne führen zu anomaler Gärung. Sinkt z. B. p_H unter 4, so wird die Bildung von Grenzsauren begunstigt. Fängt man die Säuren nach Maßgabe ihrer Bildung durch irgend eine Base ab, so daß eine nahezu neutrale Reaktion eintritt, dann erhält man keine nennenswerte Ausbeute an Aceton und Butylalkohol.

Über den biochemischen Mechanismus der Vergärung ist man noch nicht im klaren (vgl. LEMOIGNE, Ann. de la Brasserie et de la Distillerie 1925, Nr. 8, 9, 10; SCHOEN, Das Problem der Gärung. Monographie aus dem Institut PASTEUR 1926). Nur eines steht fest: die zunächst gebildeten Säuren schwinden im Laufe der Garung, und an ihre Stelle treten Aceton und Butylalkohol. Die Säuren bestehen fast ausschließlich aus Essigsäure und Buttersäure, und eben diese findet man, wenn man die Säuren in statu nascendi durch geeignete Basen neutralisiert. Im Einklang mit dieser Tatsache steht die Beobachtung, daß man eine erhöhte Ausbeute feststellen kann, wenn man Essigsäure als Natrium- oder Calciumsalz der normalen Gärflüssigkeit zusetzt, eine erhohte Ausbeute an Butylalkohol, wenn man buttersaure Salze zugibt. Der Schluß ist also berechtigt, daß die Essigsäure die Quelle des Acetons, Buttersäure die des Butylalkohols ist. Weiter hat man beobachtet, daß ein Zusatz von milchsaurem Natrium oder Calcium die Ausbeute an Butylalkohol auf Kosten des Acetons steigert (SOC RICARD ALLENET & CIE, Melle, *F. P.* 568 796, *E. P.* 218 615; *Chem Ztrlbl.* **1925**, II, 761). Man erhält auf 16% Aceton 84% Butylalkohol. Die Milchsäure scheint zunachst in Buttersäure überzugehen, die dann den Butylalkohol liefert.

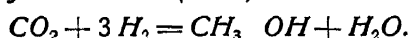
Über die Gewinnung der Kulturen des Clostridium acetobutylicum kann nicht viel ausgesagt werden. Die in Melle verwendete Bakterie wird aus Abwässern von Schlachthausern, Roßschlächtereien u s w. isoliert. Sie wird im *D. R. P.* 372 762 und *A. P.* 1 385 888 auch Bac. butylicus B. F. (BOINOT-FIRMIN) genannt. Nahe verwandte Bakterien kommen auf Mais und anderen Zerealien vor. Sie werden anscheinend in den amerikanischen Fabriken verwendet. Ihre Isolierung geschieht durch ein langwieriges Zuchtungsverfahren, wobei man von der Fahigkeit der Sporen, vorübergehend Temperaturen von 90—100° ohne Schädigung aushalten zu können, Gebrauch macht (*Du Pont, A. P* 1 427 595). Da die normale Gärung durch den Einbruch fremder Bakterien unterdruckt werden kann, so wird natürlich im Betrieb größter Wert auf bakteriologische Reinhaltung der Apparate gelegt Das ist eine sehr schwierige Aufgabe, weil die zur Verwendung gelangenden Materialien zumeist stark infiziert sind, u zw. oft mit Bakterien, die gleichfalls sehr widerstandsfähige Sporen tragen. Es ist selbstverstandlich, daß alle Kulturen und Maischen täglich auf bakteriologische Reinheit und Gärvermogen gepruft werden

Der Fabrikbetrieb, wie er in einer franzosischen Anlage, den DISTILLERIES DES DEUX SÈVRES, Melle, üblich ist, geht, wie folgt, vor sich Der meist verwendete Mais wird fein gemahlen und mit Wasser angerührt. Die Mischung wird durch Erhitzen unter Druck, wobei man sich der in der Brennerei ublichen Apparate bedient, sterilisiert, wobei gleichzeitig die Starke verkleistert wird Die Gärbottiche nehmen etwa 500—550 *hl* Maische, enthaltend 3800—4000 *kg* Mais, auf 8—12 solcher Bottiche sind in 2—3 Gruppen angeordnet Die erhaltene Stärkelosung ist 6—8%ig. Der Druck bei der Sterilisation betragt $1^1/_2$—$2^1/_2$ *Atm.*, die Zeitdauer des Erhitzens 45—90′ Die Maische wird nun auf 37° abgekuhlt und geimpft Man kann einen Bottich entweder mit 1 *l* einer Laboratoriumskultur impfen oder mit einer großeren Menge einer 5%igen, in einem besonderen Gefaß hergestellten Garflussigkeit oder schließlich mit einer großeren Menge Gärflussigkeit, die einer vorangegangenen Charge entnommen wird. Alle 3 Verfahren sind ublich. Doch ist das erstgenannte sicher unzweckmäßig, weil dann 12^h vergehen können, bevor der Eintritt der Garung bemerkbar ist, wahrend bei Benutzung der beiden letztgenannten Verfahren die Garung schon in 2—3^h eintritt. Die Gasentwicklung, stetig durch Gas-

zähler kontrolliert, gibt ein gutes Kriterium für den Verlauf der Gärung und ihre Energie ab. In regelmäßigen Zwischenräumen, z. B. von Stunde zu Stunde, mißt man ferner die Acidität und stellt in filtrierten Proben das *spez Gew.* fest. Solange die Acidität zunimmt, schwankt die Dichte ein wenig, sobald aber die Acidität ihren Höhepunkt überschritten hat, sinkt die Dichte schnell. Man mißt sie mit dem Saccharometer von BALLING In einer 6%igen Maisstärkelösung ist die Dichte anfangs 5⁰ BALLING, am Ende der Vergärung etwa 0,5⁰. Eine 6%ige Stärkelösung ist 40^h nach der Impfung vollständig vergoren, auch wenn man einen Bottich nur mit 1 *l* Kultur geimpft hatte. Der Gehalt der Lösung an Aceton-Butylalkohol ist am Schluß 2–2,5%, meist 2% Ein Gärbottich liefert etwa 900 *kg* Reaktionsgemisch. Die Destillation der Maische erfolgt in den üblichen Kolonnenapparaten. Man erhält ein Destillat, das zu 50% aus dem Reaktionsprodukt besteht. Die Trennung der Bestandteile erfolgt durch drei weitere Destillationen. In der ersten erhält man reines Aceton, wasserhaltigen Butylalkohol und eine Zwischenfraktion, die die Nebenprodukte enthält. Sie liefert bei einer zweiten Fraktionierung eine weitere Menge Butylalkohol, während die Nebenprodukte vorher übergehen. In der dritten Destillation wird schließlich der gesamte Butylalkohol von Wasser befreit, wobei zunächst ein konstant siedendes Gemisch mit 43% Wasser bei 92⁰ übergeht, dem dann wasserfreier Butylalkohol folgt.

In amerikanischen Anlagen, z. B. in Terra Haute, Ind., und Peoria, Ill., der COMMERCIAL SOLVENTS CORP. ist das Verfahren im großen und ganzen ähnlich. Der zerkleinerte Mais wird zunächst durch ein magnetisches Feld geschickt, um Eisenteile auszusondern. Ein Teil des Maises wird von den Keimen befreit, die auf Öl, Futtermittel und Stärke verarbeitet werden Letztere geht mit der Hauptmenge des darauf gemahlenen Maises in den Betrieb. Kleie wird dann durch einen Windseparator entfernt und als Futtermittel verwendet. Der Anlage der Kulturen wird besondere Aufmerksamkeit dargebracht. Mit der Laboratoriumskultur wird zunächst ein etwa $^1/_2$ *l* Stärkelösung fassendes Glasgefaß, mit dieser Kultur dann ein 6-*l*-Kolben geimpft. Dann wird die Gärflüssigkeit in ein größeres, etwa 50 Gallonen fassendes Gefaß übergeführt, dann in einen 1000 Gallonen fassenden Kessel, und erst mit dieser Gärlösung wird die Hauptmenge der sterilisierten Maisstärkelösung beschickt Die Gärbottiche („Fermenters") haben wahrhaft gigantische Dimensionen. Sie fassen 50 000 Gallonen Flüssigkeit Die Impfkulturen sollen in voller Garung befindlich sein, aber noch keine großeren Mengen Aceton und Butylalkohol entwickeln Erwähnt sei noch, daß die Wärme, die die sterilisierte Maische beim Abkühlen abgibt, dazu benutzt wird, das Wasser, mit dem man den Mais vor der Sterilisation anrührt, auf etwa 70⁰ anzuwarmen. Die weitere Verarbeitung verlauft, wie oben beschrieben Die in den Destillierapparaten verbleibende Flussigkeit enthält etwa 1% feste Bestandteile, die man durch ein Sieb sammelt, um sie nach dem Trocknen als Futtermittel auf den Markt zu bringen In den beiden Anlagen der COMMERCIAL SOLVENTS CORP. werden täglich 9070 *hl* Mais vergoren, welche 142 000 m^3 Gas entwickeln, enthaltend 56 940 m^3 Wasserstoff. Das Gas, das den 26 Garbottichen (in Peoria) entstromt, reißt noch kleine Mengen Butylalkohol, Aceton und Alkohol mit sich, durchschnittlich 10 *g* in 1 m^3. Um diese Bestandteile zu gewinnen, leitet man das Gas über aktivierte Holzkohle, durch die sie adsorbiert werden. Der hierzu dienende Apparat besteht aus einer Gaskühlvorrichtung, 3 „Adsorbern" und einer Kondensationsanlage für Dampf. Die Adsorber sind zylindrische Gefaße, 2,5 *m* im Durchmesser und 3,75 *m* Länge. Sie enthalten die aktivierte Kohle. Nach bestimmten Zeiträumen wird Dampf durch sie geleitet, der die adsorbierten Losungsmittel frei macht. Sie werden in der Kondensationsanlage gewonnen. Es ist immer 1 Adsorber im Betrieb, wahrend der zweite mit Dampf behandelt wird und der dritte abkuhlt. Die tagliche Ausbeute aus 113 260 m^3 Gas beträgt etwa 1,1 *t* Flüssigkeit, mit einem Gehalt von 55% Aceton, 22,5% Butylalkohol und 22,5% Alkohol. Das von diesen

Lösungsmitteln befreite Gas wird nun unter einem Druck von 17 *Atm.* systematisch mit Wasser behandelt, wobei man sich mit RASCHIG-Ringen gefüllter Türme bedient, um ihm das Kohlendioxyd zu entziehen. Ein Restgehalt von Kohlendioxyd wird schließlich durch Behandlung mit Natronlauge entfernt. Ein Teil des Wasserstoffs wird in Luft verbrannt, um Stickstoff zu gewinnen. Die beiden Gase werden im Verhältnis von 3 *H* zu 1 *N* gemischt und in bekannter Weise zu Ammoniak kondensiert. Seit April 1927 ist eine Ammoniakanlage in Betrieb, die für die tägliche Erzeugung von 10,8 *t* NH_3 entworfen ist, aber die doppelte Menge liefern kann. Seit Anfang Mai wird in Peoria aber der Wasserstoff nicht mehr auf Ammoniak, sondern auf Methylalkohol (s. d) verarbeitet:

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3 \cdot OH + H_2O.$$

Nach dieser Gleichung braucht man also dem Gärungsgasgemisch nur einen Teil seines Kohlendioxyds zu entziehen. Das den Kontaktapparaten, die natürlich nicht mehr einen aktivierten Eisenkatalysator, sondern zinkoxydhaltige Kontakte enthalten, entströmende Kondensat enthält 68% Methylalkohol und 32% Wasser, keine Nebenprodukte. Es ist auch möglich, andere Alkohole und verwandte Verbindungen durch Kontaktsynthese aus dem Gärungsgas zu gewinnen (s auch *E P.* 275 345, *Brennstoff-Chem.* **9**, 1)

Verwendung Butylalkohol wird besonders in Amerika zur Herstellung von Lacken und Streichfarben in großem Maßstabe gebraucht. Es wird nach der reichlich optimistischen Anschauung amerikanischer Kreise bald alle anderen Lösungsmittel verdrängen (*Chemische Ind* **49**, 160 [1926]). Er ist ein guter Zusatz zum Verschneiden von Zaponlacken und Nitrocelluloselösungen, ohne selbst aber Nitrocellulose zu lösen (A. NOLL, *Chem.-Ztg* **51**, 547 [1927]). Ein Gemisch mit Isopropylalkohol und Cyclohexanol heißt Peramylalkohol. P S SEEL (*A. P* 1 398 911) schlägt den Butylalkohol zum Entwässern von Nitrocellulose vor. Gemische mit Alkohol, zweckmäßig mit Wasser verdünnt, werden von der *I G* (*D R. P.* 435 755; s auch *E. P.* 253 105 [1926]) als Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel empfohlen (s. auch R VIDAL, *F. P.* 566 406 [1922]) Über andere Verwendungszwecke s *Chemische Ind.* **50**, 1119 [1927]. Außerdem stellt man aus Butylalkohol Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Salicylsäure und Phthalsäure her. Butylacetat ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Celluloid und Kollodiumwolle (A NOLL, *Chem -Ztg.* **51**, 547 [1927]), Butylphthalat wird als Gelatinierungs- bzw Weichmachungsmittel gebraucht („Palatinol C" oder „Elaol"), Butylsalicylat als Riechstoff

Die Produktion von Butylalkohol in den Vereinigten Staaten betrug in Millionen lbs

	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
	2,00	4,00	4,61	14,25	–	–	–
die von Butylacetat		2,47	1,82	7,10	16,5	27,2	26,6

(*Chemische Ind* **49**, 1126 [1926], **50**, 381, 1119 [1927]; **51**, 875 [1928])

Nach den Vereinigten Staaten wurden eingeführt[1], wahrscheinlich meist synthetischer Butylalkohol[2], aus Deutschland in 1000 lbs

	1923	1924	1925	1926	1927
	969	405	2152	205	92
Wert in 1000 $	186,3	97,8	392,8	33,2	–

Analytisches. Der technische synthetische Butylalkohol ist 99%ig, der Gärungs-Butylalkohol etwa 90%ig er enthält neben Wasser noch Aceton und Alkohol, zuweilen auch Isopropylalkohol Zur Untersuchung destilliert man das Handelsprodukt nach Zusatz von Benzol Es gehen zunächst niedere Alkohole, Wasser und Aceton weit unter dem *Kp* des Benzols über, dann folgt ein Gemisch von Benzol und wasserfreiem Butylalkohol, das sich leicht durch Fraktionieren trennen läßt (C K SPIERS, *Journ Soc chem Ind* **43** T, 251 [1924])

Literatur. H B SPEAKMAN, *Journ Soc chem Ind* **38**, 155 [1919] – CH WEIZMANN und ST F GARRARD, *Journ chem Soc. London* **117**, 324 [1920] – J REILLY und W J HICKINGBOTTOM, *Chem Trade Journ* **65**, 331 [1920], *Biochem Journ* **14**, 299 [1920] – K WOLF, *Kunststoffe* **12**, 25 [1922] – H MEYER, *Ztschr angew Chem* **35**, 278 [1922] – E W BLAIR, T S WHEELER und J REILLY,

[1] Bearbeitet von DR SCHAUB
[2] I G FARBENINDUSTRIE A G und ihre Bedeutung von SCHWARZ, GOLDSCHMIDT & CO, Berlin

Journ Soc chem Ind. **42** T, 235 [1923] – H B. SPEAKMAN, *Journ biolog Chem* **58**, 395 [1924] – W H PETERSON, E. B FRED und E. G SCHMIDT, *Journ. biolog Chem.* **60**, 627 [1924] – PETERSON, FRED und B P DOMOGALLA, *Journ Amer chem Soc* **46**, 2086 [1924] – H B SPEAKMAN und J F PHILLIPS, Journ of bacteriol. **9**, 183 [1924] – H KILLEFFER, *Ind. engin Chem* **19**, 46 [1927] (daselbst Abbildungen der amerikanischen Anlage) – J C WOODRUFF, *Ind engin Chem* **19**, 1147 [1927] (mit Abb), Anonym, *Chem TradeJourn* **80**, 83 [1927] – COMMERCIAL SOLVENTS CORP, Baltimore (zum Teil von G W FREIBERG ubertragen) *A. P* 1 537 597, 1 550 746 *E P* 176 284, *F P* 541 700, *A P* 1 551 550, 1 582 408 – *Du Pont, A P.* 1 427 595, 1 538 516 – Soc RICARD ALLENET & CIE. *D R P* 372 762, 389 947; *A P* 1 385 888 – E H. STRANGE, *A P* 1 550 928, *E P* 251 678 – CH WEIZMANN, *A P* 1 437 697, *E P* 149 355 – COMMERCIAL SOLVENTS CORP *A P* 1 655 435 – G BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte Dresden und Leipzig 1927

2. *Sek. Butylalkohol* ist eine bei 99,5° unter 760 *mm* Druck siedende Flussigkeit. D^{20}_{4} 0,808. Gibt mit Wasser ein konstant bei 87,5° siedendes Gemisch, 72,7% Butylalkohol enthaltend. Loslich in 8 Tl. Wasser bei 20°. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkalicarbonate abgeschieden. Zerfällt beim Durchleiten durch ein mit Tonerde gefülltes, auf 450° erhitztes Kupferrohr fast ausschließlich in β-Butylen, CH_3 CH CH CH_3, und Wasser Liefert beim Überleiten mit Luft über reduziertes Kupfer bei 160–300° glatt Methyläthylketon. Eben dieses entsteht auch neben Essigsaure bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch. Umgekehrt kann man aus dem leicht zuganglichen Keton den Alkohol durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Nickel bei 130–140° darstellen (SABATIER und SENDERENS, *Compt rend. Acad. Sciences* **137**, 302, FREUNDLER und DAMOND, *Bull. Soc chim France* [3] **35**, 107) oder durch Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Wasser (NORRIS und GREEN, *Amer. Chem. Journ.* **26**, 305; vgl. BENTLEY, *Journ. chem Soc. London* **67**, 265). Aus normalem Butylalkohol gewinnt man den sekundaren, indem man den Dampf über Bimsstein, der mit krystallisierter Phosphorsäure impragniert ist, bei etwa 400° leitet und das erhaltene, fast reine β-Butylen in üblicher Weise mit (75%iger) Schwefelsäure behandelt (A. TH. KING, *Journ chem. Soc London* **115**, 1404 [1919]; vgl. CH. WEIZMANN und D. A LEGG, *A. P.* 1 408 320; *E P.* 161 591 [1916]).

In den Vereinigten Staaten sind 3 Anlagen in Betrieb, in denen Isopropylalkohol, sek Butylalkohol und sek Amylalkohol gleichzeitig aus Petroleum-Crackgasen gewonnen werden. Die eine Anlage befindet sich in Okmulgee, Oklahoma, gehorig den EMPIRE REFINERIES, INC (STANDARD OIL COMPANY, New Jersey) Auch die BARNSDALL CORP, Jiverton, Rhode Island, stellt in großem Maßstabe (angeblich monatlich etwa 75 000 *l*) diese sekundären Alkohole (nebst Estern) her

Die beim Cracken des Petroleums (s. Erdol) entweichenden Gase enthalten reichliche Mengen von Olefinen, u. zw. außer Athylen auch Propylen, Butylen und Amylen. Der Gehalt der Gase an Olefinen ist umso großer, je niedriger die Temperatur beim Cracken gehalten wurde. Das Verfahren, die Olefine in Alkohol uberzufuhren, ist das übliche, wie es von der Erzeugung von gewohnlichem Alkohol aus Athylen bekannt ist (s Athylalkohol, Bd **I**, 717) Man behandelt die Olefine mit Schwefelsaure, um sie in saure Schwefelsäureester der Alkohole zu verwandeln. Die Ester verseift man durch Kochen der mit Wasser verdunnten Losung Aus Propylen erhalt man so Isopropylalkohol, aus Butylen sek Butylalkohol und aus Amylen sek Amylalkohol Auf die Gewinnung von gewohnlichem Alkohol aus dem Athylen der Crackgase wird kein Wert gelegt Wenn man die Temperatur der Absorptionsschwefelsaure niedrig genug halt, werden nur die hoheren Olefine absorbiert, wahrend das erst bei erhohter Temperatur reagierende Athylen die Schwefelsäure unverändert passiert Die Reaktion wird in einem Absorptionsturm vorgenommen, in den die sorgfaltig gereinigten Crackgase von unten eintreten, wahrend die Schwefelsaure oben zugefuhrt wird. Das entweichende Gas wird zum Beheizen der Crackanlagen benutzt. Die Alkylschwefelsäureester werden dann wie ublich verseift Man trennt die Alkohole durch fraktionierte Destillation und reinigt sie ev. noch weiter. Den Isopropylalkohol kann man von den hoheren Alkoholen bequem durch Fraktionierung nach Zusatz von Benzol trennen (STANDARD OIL

COMP., New Jersey, *A. P.* 1 422 583). Den sek Butylalkohol erhält man wasserfrei, indem man ihn mit Gasöl (*Kp* 180⁰) oder Mineralöl (*Kp* 210⁰) erhitzt und die vom Wasser getrennte Losung destilliert (STANDARD DEVELOPMENT COMP., *A. P.* 1 524 192). Aus den höheren Anteilen der Alkohole kann etwas sek. Hexylalkohol (*Kp* 139,5⁰, $D\,^{20}_{4}$ 0,8159) isoliert werden. Die in größerer Menge fabrizierten Handelsprodukte zeigen folgende Eigenschaften:

	Isopropylalkohol	sek. Butylalkohol	sek Amylalkohol
Kp 760	82,4⁰	99,5⁰	119,0⁰
$D\,^{20}_{4}$	0,7855	0,8003	0,8088
Volumengehalt an Alkohol	90,7	77,7	–
Loslichkeit in Wasser	unbeschrankt	21,5 %ige Losung	etwa 4 %ige Losung
Aussehen	klar farblos	farblos klar	blaßgelb
Konstant siedende Gemische mit Wasser.			
Kp	80,4⁰	87,5⁰	92,0⁰
$D\,^{20}_{4}$	0,816	0,862	–

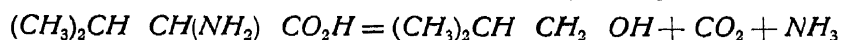
Die Alkohole kommen in Trommeln von etwa 200 *l* Inhalt in den Handel (BARNSDALL CORP.). Der sek. Butylalkohol kostet M. 1,30 je 1 *l*, der Amylalkohol M. 1,70, Isopropylalkohol M. 0,95, sek. Hexylacetat M. 1,95. Die Ausbeute an Isopropylalkohol ist weitaus am größten. Die Alkohole und ihre Ester werden in den Vereinigten Staaten in großem Umfange als Lösemittel von Nitrocellulose benutzt (*Chemische Ind.* **49**, 907 [1926]; **50**, 1117 [1927]).

Literatur: W. W. CLOUGH und C. O JOHNS, *Ind engin Chem* **15**, 1030 [1923]. – B T. BROOKS, *Chem-Rev.* 2, 369 [1926] – S D KIRKPATRICK, *Chem. metallurg. Engin.* **33**, 402 [1926]. – S B HUNT, *D. R P* 417 411, *A. P* 1 365 043, 1 594 823 – STANDARD OIL COMP, New Jersey, *A P.* 1 438 123

3. *Isobutylalkohol.* Kp_{760} 107,9⁰; $D^{16,85}_{4}$ 0,80459. 1 Tl. Isobutylalkohol löst bei 15⁰ 0,15 Tl Wasser und braucht zu seiner Lösung 10 Tl. Wasser. Bildet mit Wasser ein bei 90,5⁰ konstant siedendes Gemisch. Mit Calciumchlorid gibt der Alkohol eine in fettglänzenden Prismen oder Blättchen krystallisierende Doppelverbindung. Leitet man den Dampf des Isobutylalkohols über reduziertes Kupfer bei 240⁰, so zerfallt er glatt in Isobutyraldehyd und Wasserstoff. Fuhrt man den Dampf bei erhöhter Temperatur über Aluminiumoxyd, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Porzellanerde und ähnliche Kontaktkörper, so entsteht immer ein Gemisch von Butylenen, in dem man asymmetrisches und symmetrisches Dimethylathylen sowie Athyläthylen in je nach den Versuchsbedingungen variierenden Mengen nachweisen kann. Oxydation des Isobutylalkohols mit Chromsaure liefert Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Isobuttersaure-isobutylester, Aceton und Essigsäure

Isobutylalkohol findet sich im Runkelrübenfuselol, in dem er zuerst entdeckt wurde (A. WURTZ, *Ann Chim* [3], **42**, 129 [1854]), im Kartoffel- und Kornfuselöl, ferner, an Angelicasaure und Isobuttersäure gebunden, im romischen Kamillenol (KOBIG, *A* **195**, 96). Man kann ihn durch Reduktion von Isobutyraldehyd mit Natriumamalgam (E. LINNEMANN und V. v. ZOTTA, *A* **162**, 11 [1872]) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Nickel bei 135–160⁰ (SABATIER und SENDERENS, *Compt rend Acad Sciences* **137**, 302) darstellen.

Das Vorkommen im Fuselol beruht nach F. EHRLICHS Untersuchungen auf einer Zersetzung des Eiweißspaltproduktes d-Valin (s Amylalkohol, Bd. I, S 458):

$$(CH_3)_2CH\ CH(NH_2)\ CO_2H = (CH_3)_2CH\ CH_2\ OH + CO_2 + NH_3$$

In 1 *kg* Kartoffelfuselol sind 243,5 *g* Isobutylalkohol enthalten, in 1 *kg* Kornfuselöl 157,6 *g* (K. WINDISCH, *Arbb Gesundheitsamt* VIII [1892]) Aus dem Fuselol wird der technische Isobutylalkohol durch Fraktionierung gewonnen Er siedet bei 100–118⁰ und ist nicht annähernd rein (G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **1911**, 481). Zur Reindarstellung (R F. BRUNEL, *B* **44**, 1002 [1911]) muß man das käufliche

Produkt längere Zeit mit gebranntem Kalk, dann mit Calciumspänen kochen und schließlich sorgfaltig fraktionieren.

Neuerdings stellt die *BASF* Isobutylalkohol synthetisch dar (*A. P.* 1 562 480, *E P.* 254 819 [1925]; *F. P.* 597 328). Leitet man ein Gemisch von 7% Methylalkoholdampf, 20% Kohlenoxyd, 70% Wasserstoff und 3% Stickstoff bei etwa 450° unter 200 *Atm.* Druck über einen aus Zinkoxyd und Kaliumbichromat bestehenden Kontaktkörper, so entstehen unter anderm Isobutylalkohol, Propylalkohol, Amylalkohol, höhere Alkohole sowie Sauren. Man kann auch die Gewinnung des Methylalkohols und der homologen Alkohole in einer Operation ausführen: Durch ein Hochdruckrohr, das mit einem aus Cadmiumoxyd, Kupferoxyd und H_3VO_4 hergestellten Katalysator beschickt ist, leitet man unter 200 *Atm.* Druck bei 500° ein aus 3 *Vol.* Kohlenoxyd und 1 *Vol.* Wasserstoff bestehendes Gasgemisch. Die austretenden noch heißen Gase, welche außer unverändertem Kohlenoxyd und Wasserstoff den Methylalkohol enthalten, passieren nun ein unmittelbar anschließendes, gleichfalls auf 500° erhitztes Kontaktrohr, das mit einem Katalysator aus Kaliumhydroxyd, Tl_2O_3 und Permanganat gefüllt ist. Dieser bewirkt die Kondensation des Methylalkohols zu höheren Alkoholen. Nach C. KRAUCH (*Stahl u. Eisen* **1927**, Nr. 27) ist es möglich, aus Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd und Wasserstoff mit geeigneten Katalysatoren insbesondere Isobutylalkohol zu erhalten.

Nach ähnlichen Verfahren stellt auch G. L. E. PATART (*F. P.* 593 649, 598 447) höhere Alkohole dar, in denen Propylalkohol, Butylalkohol und Amylalkohole die Hauptmenge ($^3/_5$ des ganzen Produktes) ausmachen, während der Rest aus Hexyl-, Heptylalkohol u. s w besteht.

Isobutylalkohol wird als Mitlösungsmittel in der Lackindustrie gebraucht. Man kann ihn zur Herstellung von Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln verwenden (*I. G.*, *D R. P.* 435 755; R. VIDAL, *F. P.* 566 406). Man stellt ferner aus ihm Isobutylacetat dar, verwendet zur Erzeugung von Fruchtäthern und als Losungsmittel für Kollodiumwolle (Tamasol I) (A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 547 [1927]). Letzterem Zweck dient auch Isobutylphthalat (Palatinol IC). p-Aminobenzoesäure-isobutylester (*Bayer, D. R P.* 218 389) ist ein Anaestheticum. Wichtig ist das aus Isobutylalkohol gewonnene Isobutylchlorid (*Kp* 68,5°, D^{15} 0,88356), das gleich dem Alkohol selbst zur Fabrikation von künstlichem Moschus (s. Riechstoffe) dient.

4. Tert. Butylalkohol ist der einzige, bei gewöhnlicher Temperatur feste Butylalkohol. Er bildet rhombische, zerfließliche Tafeln oder Prismen vom *Schmelzp* 25,45°, Kp_{760} 82,55°; D_4^{20} 0,7887. Bildet mit Wasser ein bei 79,92° konstant siedendes Gemisch (D_4^0 0,83043), das auf 88,24% Alkohol 21,76% Wasser enthält Mit Quecksilbersulfat gibt tert. Butylalkohol einen gelben Niederschlag (Unterschied von den Isomeren) (G. DENIGÈS, *Compt rend. Acad Sciences* **126**, 1278 [1898]) Man erhalt tert Butylalkohol aus Methylmagnesiumjodid in ätherischer Losung durch Einwirkung von Aceton (GRIGNARD, *Chem Ztrlbl* **1901**, II, 623, *Ann. Chim* [7] **24**, 469 [1901]) oder Kaliumacetat (*Bayer, D R P.* 166 899). Nach Mitteilung von Herrn DR. TERRISSE, Genf, laßt sich die Umsetzung auch sehr gut mit Methylchlorid bei Chargen bis 25 *kg* durchfuhren, wenn man das *Mg* mit Methylmagnesiumjodid aktiviert Aber am zweckmäßigsten stellt man ihn aus Isobutylalkohol dar. Leitet man dessen Dampf bei 450—475° über mit Aluminiumoxyd überzogene Bimssteinstücke, so erhalt man in guter Ausbeute Isobutylen, das man unter starker Kuhlung in Petroleum auffängt oder auch direkt kondensiert Die Losung bzw der Kohlenwasserstoff selbst wird mit 50%iger Schwefelsaure geschuttelt und die erhaltene Butylschwefelsaure mit Natronlauge zersetzt Aus 1 *kg* Isobutylalkohol gewinnt man etwa 550 *g* tert. Butylalkohol (R R READ und F PRISLEY, *Journ Amer chem Soc* **46**, 1512 [1924]) Der tert. Butylalkohol kann an Stelle von Isobutylalkohol zur Herstellung von Moschus dienen. *Boinot, G Cohn*

n-Butyraldehyd, Butanal, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2\ CHO$, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. *Kp* 75°, D_4^{20} 0,8170 Loslich in 27 Tl Wasser. Ist bereits gegen verdünnte Alkalien sehr empfindlich Gibt mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung. Der Aldehyd kann in ublicher Weise durch gemeinsame Destillation von Calciumbutyrat und Calciumformiat erhalten werden (A LIPP, *A* **211**, 355 [1882]). In einer Ausbeute von etwa 80% entsteht er durch Behandlung von Butyrylchlorid mit Wasserstoff bei Gegenwart eines Palladiumkatalysators (K. W. ROSENMUND, *D. R P.* 333 154, *B.* **51**, 585 [1918]).

Zur technischen Darstellung kommen aber zwei andere Ausgangsmaterialien in Betracht, nämlich Butylalkohol (s. d) und Crotonaldehyd (s. d) Die Darstellungsverfahren aus Butylalkohol sind besonders in den Vereinigten Staaten, wo der Alkohol in großem Maßstabe erzeugt wird, ausgearbeitet worden, die aus Crotonaldehyd besonders in Deutschland, wo das Ausgangsmaterial fur diesen, der Acetaldehyd, weil gleichzeitig Ausgangsmaterial für synthetische Essigsaure, reichlich zur Verfugung steht

Die Oxydation von Butylalkohol mit Bichromat und Schwefelsaure gibt weniger als 30% Ausbeute an Butyraldehyd Weit zweckmäßiger ist die Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. Man leitet Butylalkoholdampf mit Luft zusammen uber das feinverteilte Kupfer, die Temperatur auf etwa 260 bis 300° haltend (P. SABATIER und J B SENDERENS, *Compt rend. Acad Sciences* **136**, 923 [1903], CH. WEIZMANN und ST. F. GARRARD, *Journ. chem. Soc London* **117**, 328 [1920]) Einen geeigneten Katalysator erhält man, wenn man Kupferoxyd schmilzt, nach dem Erstarren zerkleinert und im Wasserstoffstrom reduziert (D. A. LEGG und M. A ADAM, *E. P.* 166 249 [1919]). Die Ausbeute beträgt dann etwa 75% (*E. P.* 166 249). Als Nebenprodukte beobachtet man Butyraldehyddibutylacetal, das man mit sehr verdunnter Schwefelsäure in Butyraldehyd und Butylalkohol spalten kann, sowie Buttersäurebutylester, der durch Fraktionierung leicht abgetrennt werden kann (COMERCIAL SOLVENTS CORP, *A. P* 1 580 143). Eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens besteht darin, gleichzeitig mit dem Butylalkohol 2—18% Wasser, gleichfalls in Dampfform, uber den Katalysator zu leiten. Die Ausbeute erreicht dann 90% (COM SOLV CORP, *A. P.* 1 576 544).

Bei der Reduktion des Crotonaldehyds mit Wasserstoff kann Platinschwarz als Katalysator dienen (H FOURNIER, *Bull Soc. chim France* [4] **7**, 23 [1910]) Im großen braucht man Nickel- oder Kupferkatalysatoren Eine besondere Schwierigkeit bei der Hydrierung des Crotonaldehyddampfes besteht darin, eine weitergehende Reduktion des Butyraldehyds zu Butylalkohol zu vermeiden Entweder bleibt ein Teil des Crotonaldehyds unverandert, oder man erhalt, wenn er vollig verbraucht wird, Butylalkohol als Nebenprodukt. Bei 170° arbeitend, erhielt R DOURIS (*Bull Soc chim. France* [4] **9**, 922 [1911]) ein Gemisch von 38% Butyraldehyd und 36% Butylalkohol, bei 125° ein Gemisch von 48% Aldehyd und 20% Alkohol Gegenwart von Wasser soll zur Erzielung guter Ausbeuten von Vorteil sein (N GRUNSTEIN, *F P.* 518 240 [1920]). Die *BASF* verwendet mit Vorteil einen Kupferkatalysator, vorzugsweise einen solchen, welcher Wasserglas oder kolloidale Kieselsaure enthalt (*BASF, D R P* 350 048, 362 537). Nach dem *E P* 271 103 des *Consortiums* ist auch ein gewohnlicher Nickelkontakt verwendbar Butylalkohol entsteht bei der Hydrierung des flussigen Crotonaldehyds nicht

Die *I. G* stellt einen brauchbaren Katalysator wie folgt her man versetzt eine wasserige Nickelnitratlosung mit 25%igem Ammoniak und feingepulvertem Silicagel, leitet Luft durch die Mischung, pulvert die bei 100° getrocknete Masse und erhitzt sie im Wasserstoffstrom erst auf 100—130°, dann auf etwa 530°, solange noch Wasser entweicht (*F P* 621 434, *E P* 255 884 [1926]) Recht gut brauchbar scheint ein Kupferkatalysator zu sein Man tragt Naturkupfer *C* (s Bronzefarben, Bd **II**, 700) oder ein anderes Kupferpraparat mit Wasserglaslosung oder kolloidaler Kieselsaurelosung auf Bimsstein auf, oxydiert mit Luft bei 200° und reduziert das Kupferoxyd dann im Wasserstoffstrom bei 200—250° (*BASF, D R P* 362 537, *Schw P* 94603, *E P* 175 238 [1921]) Man kann auch eine Kupfersalzlosung mit Atzkali fallen, den Niederschlag mit Bimsstein mischen und bei 200° reduzieren (*BASF, D R P* 350 048)

Leitet man ein Gemisch von 100 cm^3 Crotonaldehyd mit 30 *l* Wasserstoff über einen solchen Katalysator bei 170°, so resultiert ein Gemisch von 80% Butyraldehyd und 20% Crotonaldehyd, frei von Butylalkohol. Verwendet man auf die gleiche Menge Crotonaldehyd 50 *l* Wasserstoff, die Temperatur auf 180° haltend, so gewinnt man ein Gemisch von 60% Butyraldehyd und 40% Butylalkohol, während der Crotonaldehyd völlig aufgebraucht ist (*BASF, D. R. P.* 416 906) Die Trennung macht keine Schwierigkeiten.

Weit besser als die Hydrierung des Crotonaldehyddampfes gelingt die des flüssigen Crotonaldehyds bei wenig erhöhter Temperatur mit Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Nickelkatalysatoren.

Reinigen kann man den Rohaldehyd durch Destillation mit etwa 6% Wasser. Er bildet mit diesem ein azeotropisches Gemisch vom *Kp* etwa 68°. Durch Aussalzen gewinnt man den wasserfreien Aldehyd (COM. SOLV. CORP., *A. P.* 1 556 067).

Haltbar macht man den Aldehyd durch Zusatz von etwas Jod (Chlor, Brom) oder von 0,01—0,25% Hydrochinon (Resorcin, Pyrogallol u. s. w.) (COM SOLV CORP., *A. P.* 1 550 869). Dadurch wird die Oxydation zu Buttersäure hintangehalten.

Verwendung Butyraldehyd dient zur Darstellung von Buttersäure, in die er leicht durch Oxydation mit Luft übergeht (s. d. Bd. **II**, 707). Eine weitere Verwendung findet Butyraldehyd als Zusatz (3—10%) zu Kautschuklösungen, die zur Herstellung von Kautschukgegenständen nach dem Tauchverfahren dienen sollen (THE MILLER RUBBER COMP, Ohio, *A. P.* 1445 080). Er verleiht dem Kautschuk größere Elastizität und Zähigkeit. Als Vulkanisationsbeschleuniger werden Kondensationsprodukte des Butyraldehyds mit Methyldithiocarbamat, $CH_3 \cdot NH \cdot CS_2Na$, empfohlen (*Du Pont, A P.* 1 610 216), ferner Kondensationsprodukte mit Anilin (GRASSELLI CHEMICAL CO, *E. P.* 265 930 [1926]), mit Thioharnstoffen wie Thiocarbanilid (B. F GOODRICH COMP, New York, *A P.* 1 559 925) sowie mit Diphenylguanidin (dieselbe Firma, *A. P.* 1 496 792) Der B-B-Beschleuniger der DIAMOND RUBBER CO ist das Kondensationsprodukt von Butyraldehyd und Dimethyl-p-phenylendiamin (*Kunststoffe* **1927**, 273).

Acetalartige Verbindungen aus Butyraldehyd und Glykol u. s. w. werden als Lösungsmittel für Celluloseester, Harze und Kautschuk in Vorschlag gebracht (*M L. B, D. R P.* 419 223) Kunstharze stellt die *I G.* (*D. R. P* 449 115) durch Kondensation des Aldehyds mit Vinylestern dar, C ELLIS (*A P.* 1 592 773) durch Kondensation mit Phenolen, linoxynähnliche Massen das *Consortium* durch Verschmelzen von Butyraldehydharz (aus dem Aldehyd durch Einwirkung von Natronlauge erhalten) mit Dioxystearinsäure (*D. R. P.* 434 318)

Parabutyraldehyd, $(C_4H_8O)_3$, ist eine nicht unangenehm, etwas stechend riechende Flüssigkeit Kp_{760} 210—220° (teilweise Zersetzung), Kp_{35} 129—130°, Kp_{12} 105—108°; D^{21} 0,917 Man erhält die Verbindung durch Behandlung des Aldehyds mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff unter guter Kühlung in einer Ausbeute von 80—90%. Sie wird dem Kautschuk vor dem Vulkanisieren zugesetzt und soll den Vulkanisaten erhöhte Zugfestigkeit und Elastizität verleihen (COM SOLV CORP, *A. P* 1 532 651).

G Cohn

Butyrchloral, Butylchloral, α α β-Trichlor-n-butyraldehyd, $CH_3\ CHCl\ CCl_2\ CHO$, ist eine farblose Flüssigkeit Kp_{750} 164—165°, D 1,3956. Sie zieht begierig Wasser aus der Luft an, indem sie in das Hydrat (s. u) übergeht Salpetersäure oxydiert die Verbindung zu Trichlorbuttersäure Die Reduktion mit Zink und Salzsäure liefert Crotonaldehyd, mit Eisen und Essigsäure Butyraldehyd, Butylalkohol und Crotonylalkohol

Zur Darstellung leitet man Chlor durch gekühlten Paraldehyd, zuletzt erwärmt man. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisiert mit Calciumcarbonat und destilliert das Butyrchloralhydrat mit Wasserdampf über Man krystallisiert es aus Wasser um und führt es durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom in den wasserfreien Aldehyd über (A. PINNER, *A* **179**, 26 [1875]).

Butyrchloralhydrat, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)_2$, bildet rhombische Tafeln vom *Schmelzp.* 78⁰. D^4 1,694. In kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Es spaltet bei der direkten Destillation sowie schon bei der Destillation mit Chloroform Wasser ab, den wasserfreien Aldehyd liefernd.

Butylchloralhydrat wirkt stark, aber nur vorübergehend hypnotisch; es reizt den Magen mehr als Chloralhydrat. LIEBREICH (Therap Monatshefte **1888**, 528) empfahl die Verbindung als Sedativum. Sie wirkt auch antiseptisch und tötet z. B. Typhusbacillen schnell ab (E. HAILER und W. RIMPAN, *Arbb. Gesundheitsamt* **47**, 291 [1914]). Die Verwendung ist geringfügig.

Durch Kondensation von Butyrchloralhydrat mit Pyramidon erhält man Trigemin, ein vorzüglich schmerzstillendes Mittel (*M. L. B., D R. P.* 150 799). Eine Verbindung aus Butyrchloral und Isovaleramid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_9$, wurde von A. LIEBRECHT (*D. R. P.* 282 267) als Sedativum in Vorschlag gebracht. Eine Mischung von Butyrchloralhydrat mit Phenacetin wird gegen Kopfschmerzen empfohlen. Durch Erhitzen von Butyrchloral mit Aluminiumäthylat und Aluminiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure stellt *Bayer* (*E. P.* 251 890 [1925]) Trichlorbutylalkohol dar.

Literatur: G. COHN, Die Verbindungen des Chlorals und Butylchlorals *Pharmaz Zentralhalle* 51, 655, 678 [1910]. *G Cohn*

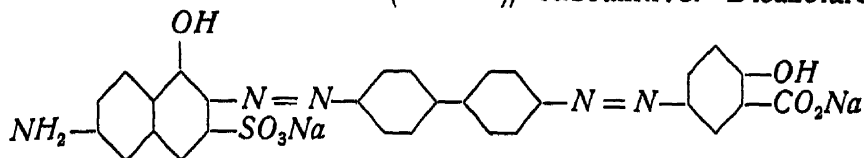
Bykoform (BYK-GULDENWERK A. G., Berlin), Paste, die Paraformaldehyd enthält, zum Füllen von Zahnwurzelkanälen. *Ullmann.*

Bykophen (BYK-GULDENWERK A G., Berlin), Paste aus p-Chlorphenol, Thymol und Alkali, zur Behandlung stinkender Wunden und Zahnwurzelkanäle. *Ullmann.*

Byrolin (DR. GRAF & CO., Berlin), parfümiertes Salbengemisch aus Lanolin, Wasser, Borsäure und Glycerin, Hautpflegemittel. *Zernik.*

C

Vgl auch unter K, Sch, Tsch und Z

Cachoubraun D (*I. G*), basischer Azofarbstoff der Bismarckbraungruppe. Cachoubraun R (*Sandoz*), substantiver Disazofarbstoff aus Benzidin als Diazo- und Salicylsäure sowie Aminonaphtholsulfosäure γ als Azokomponente (*Cassella, D. R. P.* 57857; *Friedländer* **5**, 955). Braunes Pulver. Färbt Baumwolle unter Zusatz von Soda und Glaubersalz braun und wird durch Nachbehandeln mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat oder durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit Phenylendiamin oder β-Naphthol sehr gut wasch- und walkecht. Deshalb gern so auf lose Baumwolle gefärbt. *Ristenpart.*

Cadechol (BOEHRINGER, Niederingelheim), Verbindung von Desoxycholsaure mit Campher (H WIELAND, München, *D R. P* 388 321), nur in Alkalien loslich (Darmsaft), mit 28% Campher, der vom Darm resorbiert wird Daher an Stelle von Campher in Tabletten à 0,1 *g* zu nehmen bei Kreislaufstorungen, chronischen Herzleiden u. s. w. 0,1 *g* Cadechol mit 0,03 *g* Papaverin als Perichol im Handel *Dohrn*

Cadmiol (*Heyden*), 10%ige Suspension von Cadmiumsalicylat in Paraffinum liquidum, Gehalt an Cadmium 5%. Gegen Lues empfohlen. 0,5–1 cm^3. *Dohrn*

Cadmium, *Cd*, Atomgewicht 112,4, Ordnungszahl 48, ist ein silberweißes, glanzendes Metall, das hexagonal holoedrisch krystallisiert. An der Luft uberzieht es sich nach einiger Zeit mit einer dünnen Oxydschicht. Es ist hämmerbar, sehr duktil, jedoch härter und zusammenhaltender als Zinn, laßt sich mit dem Messer schneiden, zu Blech auswalzen und zu Draht ausziehen Beim Biegen zeigt es den sog Zinnschrei Die Dichte beträgt D_4^{20} 8,64819 fur gegossenes Metall Der *Schmelzp* liegt nach der Skala der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT (*B* **49**, 474 [1916]) und der des BUREAU OF STANDARDS (*Chem. Ztrbl* **1916**, I, 596) bei 320,9° Die Angaben uber den *Kp* schwanken zwischen 763 und 786° (*Ztschr. anorgan allg. Chem* **114**, 114 [1920]) Im Vakuum des Kathodenlichtes sublimiert *Cd* schon bei 322° und siedet bei 455° (KRAFFT, *B.* **36**, 1701 [1903]).

Der Cadmiumdampf ist gelbbraun gefarbt und verursacht beim Einatmen Übelkeit und Kopfschmerz. Das *Vol.-Gew.* des Dampfes wurde bei 1040° zu 3,94 gefunden, woraus sich das *Mol.-Gew* zu etwa 112 berechnet Der Cadmiumdampf ist also einatomig Die Schmelzwarme des Cadmiums betragt 13,66 *Cal.* und die Verdampfungswarme 28,0 *Cal.*, die niedrigste Verdampfungstemperatur ist 429° Die Verbrennungswärme des Cadmiums betragt 271,1–275,5 *Cal* Die spezifische Warme betragt nach KAHLBAUM (*Ztschr anorgan. allg. Chem.* **29**, 288 [1902]) 0,0560 bei 20° Die mittlere spezifische Warme ist zwischen 0° und t° 0,0546 + 0,000012 t Die elektrische Leitfahigkeit ist, wenn die des Silbers gleich 100 gesetzt wird, bei 0° 23,72 und im Vergleich zu Quecksilber = 1 bei 0° 14,32. Beim Erwarmen bis 130° nimmt die Leitfahigkeit um 1,3% zu Die Warmeleitfahigkeit ist 57,7% von der des Silbers Die Vakuumsublimation kann zum Reinigen des Handelscadmiums benutzt werden.

Die untere Elastizitätsgrenze des reinen Cadmiums beträgt nach G. TAMMANN (Nachr K. Ges Wiss., Göttingen **1911**, 181) 27 *kg* pro cm^2. Bei Zusatz von Zink steigt die Grenze aber sehr schnell, so daß bei ungefähr 20% Zinkgehalt die Legierung eine Elastizitätsgrenze von 116 *kg* pro cm^2 hat, die also ungefähr gleich der des Zinks ist. Schon bei 295° ist es möglich, 2 Cadmiumbleche durch ganz leichten Druck zu vereinigen.

An der Luft stark erhitzt, verbrennt das Cadmium mit starker roter Flamme zu braunem, unschmelzbarem Cadmiumoxyd MANCHOT (*B.* **39**, 1170) gibt an, daß beim Verbrennen von Cadmium der braune Rauch nicht allein aus Cadmiumoxyd besteht, sondern auch Cadmiumsuperoxyd enthält; das Cadmium schließt sich in diesem Verhalten den Alkalimetallen und dem Magnesium an. Das Cadmium des Handels löst sich ziemlich leicht in Salpetersäure, etwas schwieriger in Schwefelsäure und Salzsäure; von Basen wird es im Gegensatz zu Zink nicht gelöst.

Chemisch reines Cadmium wird ebenso wie Zink von Säuren gar nicht oder nur sehr langsam gelöst. Durch das elektropositivere Zink wird Cadmium aus seinen Lösungen abgeschieden. Beim Erhitzen von Cadmium in Wasserdampf verflüchtigt es sich, ohne das Wasser zu zersetzen Eine Zersetzung des Wasserdampfes tritt nur bei höherer Temperatur ein.

Über den Einfluß des Cadmiums im Zink beim Walzen berichtet O. MEYER (*Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **53**, 522, 538). Darnach ist 0,2% Cadmium für die Qualität des Walzzinks von Vorteil. Über 0,4% Cadmium machten sich teils gar nicht, teils ungünstig bemerkbar. Besonders ungünstig ist die Anwesenheit von Cadmium in Gegenwart von Blei.

Historisches Im Jahre 1818 fand HERMANN in Schönebeck in einem Zinkoxyd, das als arsenhaltig beanstandet wurde, und später in verschiedenen Sorten von Galmei einen neuen Stoff, der aus seinen sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, welcher aber mit Schwefelarsen nicht identisch war (*Ann Physik* von GILBERT **59**, 95, 113, **66**, 276) Es gelang dann STROHMEYER, das neue Metall, das er auch in einem gelbgefärbten, aber eisenfreien Zinkcarbonat gefunden hatte, zu isolieren Er studierte es genauer und gab ihm den Namen Cadmium (von cadmia fossilis = Galmei, SCHWEIGGERS Journ f Chem u Phys **22**, 362; *Ann Physik* von GILBERT **60**, 193) Das neue Metall wurde dann auch noch von MEISSNER, Halle, und KARSTEN, Berlin, dargestellt und untersucht Solange die Entdeckung nicht ganz außer Zweifel stand, herrschte bezüglich des Namens einige Verwirrung So wurden für das Metall noch die Namen Vestium, Vestalium, Melinum und Klaprothium vorgeschlagen

Vorkommen. Als Cadmiummineralien sind der Greenokit (Cadmiumsulfid mit 77,6% *Cd*) und der Otavit (Cadmiumcarbonat mit 61,5% *Cd*) bekannt Ersteres Mineral wird in geringen Mengen in Bishoptown (Schottland), in Přibram (Böhmen), in Neu-Sinka (Siebenbürgen) und in Pennsylvanien gefunden. Das letztere wurde von O. SCHNEIDER (Ztrbl f. Min. u Geol **1906**, 388) in Otavi (Deutsch-Südwestafrika) als seltenes neues Mineral, das in Form von weißen bis rötlichen Krusten Hohlräume ausfüllt und einen starken metallischen Diamantglanz zeigt, gefunden. Diese beiden Mineralien kommen jedoch für die technische Gewinnung von Cadmium wegen ihrer Seltenheit nicht in Frage

Im übrigen ist das Cadmium sehr weit verbreitet, da es ein häufiger Begleiter der Zinkerze, sei es im Galmei als kohlensaures Cadmium oder in der Zinkblende als Schwefelcadmium, ist Der Cadmiumgehalt der Zinkerze beträgt im allgemeinen 0,02–0,2% *Cd*, in einzelnen Erzen bis 0,4% *Cd* und darüber Die oberschlesischen Erze enthalten durchschnittlich etwa 0,1% *Cd*. Der Galmei enthält etwas mehr Cadmium als die Zinkblende Eine cadmiumhaltige Zinkblende mit über 5% *Cd* und von rötlicher Farbe wird als Přibramit bezeichnet

JENSCH (Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung *Chem Vorträge* III, Heft 6, 201–232 Stuttgart 1898) fand im Durchschnitt von 125 Zinkerzproben 0,106% *Cd* und in 41 oberschlesischen Zinkerzen durchschnittlich 0,102% *Cd*, in Röstblenden 0,04% *Cd* Den Höchstgehalt an Cadmium zeigte von oberschlesischen Erzen ein Galmei mit 0,306% Die Angaben in der Literatur, daß oberschlesischer Galmei 2–5% Cadmium enthalte, ist demnach heute nicht mehr zutreffend, dieser Gehalt bezieht sich wahrscheinlich auf längst abgebaute Galmeilager Nach JENSCH

(l c) enthalten finnische Blende 0,4% *Cd*, Blenden aus dem Erzgebirge etwa 0,1 „, aus den Westalpen etwa 0,2%, aus den Ostalpen hochstens 0,1%, aus Ungarn von Spuren bis 0,3%, aus Santander 0,3 bis 0,4%, aus Schweden bis 0,4%, aus Norwegen 0,01, Harzer Blenden sollen nach JENSCH hochstens 0,01% *Cd* enthalten, mehrere Proben, die SCHUCHARD im Jahre 1915 untersucht hat, enthielten bis 0,52% *Cd*, Blende von Eaton (Nordamerika) zeigte 3,4% *Cd* (BIEWEND, *Berg-Hutten Ztg* **61**, 401, 413, 425 [1902]) Es zeigte ferner Colorado-Blende 0,25% *Cd* (O HERTING, *Chem-Ztg.* **1903**, 989), strahlige Blende von Přibram fruher 2–3% (STROMEYER), heute 0,5–0,8% *Cd* (RICHTER, *Berg-Hutten Ztg.* **29**, 148), Blende von Montevecchio 0,95% *Cd* (C RIMATORI, *Chem-Ztg* **1904**, I, 1370) Belgische Zinkblenden enthalten 0,13—0,21% *Cd* (STADLER), amerikanische Zinkblenden hochstens 0,25% (HERTING, *Chem-Ztg* **27**, 986) Blenden aus dem Joplinbezirk haben bis 0,8% *Cd* (INGALLS, Engl Min. Journ **79**, 697) In 15 sardinischen Blenden fand C RIMATORI (*Chem Ztrlbl.* **1905**, II, 645) Spuren bis 1,66% *Cd* Ferner wurde Cadmium gefunden im Zinksilicat von Freiberg, im Zinksilicat und in Blenden (bis 0,4% *Cd*) von Derbyshire, im Zinkcarbonat von Mendip und der Cumberlandhohle, ferner bis zu 1,56% im Zinkspat von Wiesloch (SCHMIDT, Die Erzlagerstatten von Wiesloch, Heidelberg 1881) B NEUMANN und E WITTICH fanden naturlich vorkommende Cadmiumoxydkrystalle in vollig reinem Zustande bei einem Galmei von Monte-Poni, Sardinien Cadmiumoxyd wird in Form dunkler, lebhaft glanzender Krystalle in den Rissen schadhafter Zinkdestillationsmuffeln beobachtet Auch die Steinkohle enthalt nach JENSCH 0,0033% *Cd* Auf der Sonne wurde Cadmium spektralanalytisch nachgewiesen Außerdem enthalten Bleierze und auch Kupfererze geringe Mengen von Cadmium in Begleitung von geringen Mengen von Zinkmineralien Dieselben werden aus den Dampfen und Gasen der Rostofen und Schmelzofen gewonnen Schließlich findet man Cadmium in der Kohle, wo es wahrscheinlich in beigemengtem Schwefelkies enthalten ist, und in Grubenwassern in Form von Cadmiumsulfat

Die Gewinnung des Cadmiums ist seinem Vorkommen entsprechend in der Hauptsache an die Gewinnung des Zinks gebunden Bei der Verarbeitung der Zinkerze in der Muffel destilliert das Cadmium infolge seiner Flüchtigkeit zuerst in die Vorlagen über, und die auf diese Weise angereicherten Produkte bilden das Ausgangsmaterial fur seine Darstellung.

Die Gewinnung des Cadmiums aus den Flugstauben von der Zinkblenderöstung spielt keine große Rolle, da zwar der Gehalt der Flugstaube an Cadmium nicht unerheblich, aber ihre Menge nur gering ist Die Verarbeitung der Hochofenflugstaube vom Bleierzschmelzen wurde 1906 in den Vereinigten Staaten aufgenommen, wo man seit 1920 auch die Hochofenflugstaube vom Kupfererzschmelzen auf Cadmium verarbeitet Da das Cadmium einen niedrigeren Siedepunkt als das Zink hat, also leichter fluchtig ist als dieses, so enthält der bei der Destillation der Zinkerze in der Muffel in den ersten Stunden gewonnene Zinkstaub die Hauptmenge des Cadmiums. Dieser „cadmiumreiche Zinkstaub", der bis zu 13% *Cd* enthalten kann, dient als hauptsächliches Rohmaterial für die Cadmiumdarstellung. Der Cadmiumgehalt des Zinkstaubes hängt davon ab, ob die Ofenbeschickung mehr oder weniger Galmei, der im allgemeinen reicher an Cadmium ist als die Zinkblende, oder nur Röstblende enthalt. Der in dem weiteren Verlaufe der Zinkdestillation gewonnene Zinkstaub hat einen niedrigeren Cadmiumgehalt, bis etwa 1% *Cd*. Auch in dem Flugstaube, der sich in den Zinkhutten auf den Ofen und in den Abzugsvorrichtungen für die Muffelgase absetzt, findet sich bis 3% *Cd*, ein oberschlesischer Zinkofenstaub zeigte 41,3% Zink, davon 0,028% als Zinksulfat, und 1,10% Cadmium, davon 0,055% als Cadmiumsulfat Auch diese Produkte werden gemischt mit dem Zinkstaub zur Cadmiumfabrikation benutzt Ein bedeutender Teil des Cadmiumgehalts der Erze geht infolge der großen Fluchtigkeit des Cadmiums bei der Rostung der Zinkblende verloren JENSCH gibt diesen Verlust mit 61,9% an Der Rostofenflugstaub enthält bis zu 2% Cadmium, wird aber zur Darstellung des Metalls durch Destillation nicht verwendet, weil er es bis zu 40% als Sulfat enthalt, das sich nur schwer zerlegen laßt Fur die nassen Darstellungsverfahren kann aber auch dieser Flugstaub verwendet werden Weiter wird das Cadmium in den Farbenfabriken, die den Zinkstaub meist als Reduktionsmittel fur bestimmte Nitroso- und Azoverbindungen benutzen, als Nebenprodukt gewonnen, da sich das Cadmium beim Losen des Zinkstaubes teilweise als metallischer Schwamm abscheidet, zum Teil aber auch in die Zinksulfatlosung geht, aus der es bei der Reinigung derselben durch Zinkstaub als Metall gefallt werden kann Schließlich erhalt man das Cadmium in den Lithoponefabriken beim Reinigen der Zinksulfatlosungen mit Hilfe von Zink-

staub als Nebenprodukt. Die Hauptproduzenten für Cadmium sind jedoch die Zinkhütten. Auf diesen ist außer der Frage der Wirtschaftlichkeit der Gewinnung des Cadmiums der Umstand von Wichtigkeit, daß Cadmium das Zink hart macht und die Walzfähigkeit herabdrückt, so daß es im Interesse der Rentabilität des Walzens vorteilhaft sein kann, eine Trennung der Hauptmenge des Cadmiums beim Destillieren durchzuführen.

Darstellung. Die Gewinnung des Cadmiums erfolgt im allgemeinen nach zwei Methoden

a) nach dem trockenen Verfahren und
b) nach einem nassen Verfahren.

a) Darstellung auf trockenem Wege.

Das trockene Gewinnungsverfahren besteht in einem mehrmaligen Umdestillieren des Zinkstaubes. Es beruht also auf den verschiedenen Siedepunkten des Cadmiums (770^0) und des Zinks (920^0). Das Verfahren liefert nur ein Ausbringen von 40 bis 50% des Cadmiums. Es ist vor allem dort in Anwendung, wo man zur Reinhaltung des Zinks das Cadmium gewinnt und die von Cadmium befreiten Destillationsprodukte wieder in den Zinkhüttenprozeß zurückgibt.

Man fängt, um den cadmischen Zinkstaub bei der Destillation der Zinkerze zu gewinnen, den während der ersten $1^1/_2-2^h$ der Zinkdestillationsperiode entweichenden Zinkstaub getrennt von der Hauptmenge des Zinkstaubes auf (s Zink) Der Cadmiumgehalt dieses ersten Staubes ist immer höher, je früher die sog Blechballons (s. Zink) nach beendeter Ofenarbeit an die Vorlagen angeschlossen werden. Es muß daher darauf gehalten werden, daß sofort die Ballons aufgehängt werden, sobald je ein Muffelpaar des Destillationsofens beschüttet und geschlossen ist Die Ballons sind, nachdem sie etwa 2^h vor den Vorlagen gelegen haben, abzunehmen und mit einem Holzschlägel gut auszuklopfen, da sich das Cadmium infolge der Einwirkung des Wasserdampfes an den Wänden derart festsetzt, daß ein einfaches Aufstoßen des Ballons auf den Boden zum Loslösen des Staubes nicht genügt

Dieser cadmische Zinkstaub wird nach dem älteren oberschlesischen Verfahren mit 50% Reduktionskohle gemengt, gut angefeuchtet, in gewöhnlicher Weise in die für die Zinkgewinnung verwendeten Muffeln geladen und in diesen bei schwacher Rotglut einer abermaligen Destillation unterworfen Als Vorlage dienen hierbei etwa 1 *m* lange konische Blechtuten, in welchen das Cadmium, gemengt mit Cadmiumoxyd, Zink und Zinkoxyd, aufgefangen wird. Hierbei ist zur Vermeidung von Verlusten infolge Verflüchtigung die Verkleidung der Blechtuten möglichst dicht zu halten. Die Blechtuten werden nach beendeter Destillation mit Wasser gut abgekühlt und entleert. Das erhaltene angereicherte Produkt wird nun in einem besonderen Ofen auf Cadmium verarbeitet Geht man bei dieser ersten Umdestillation von einem Materiale mit 3,8–4,2% *Cd* aus, so enthält das Umdestillationsprodukt 37–50% Cadmium, hat das Ausgangsmaterial jedoch 6–8% Cadmium, so enthält das Produkt der ersten Umdestillation bis 75% Cadmium Die Destillationsrückstände gehen in den Zinkgewinnungsbetrieb zurück

Bei nicht zu hoher Temperatur des Umdestillationsofens besitzt das Destillationsprodukt grauweiße Farbe und fühlt sich weich und fettig an. Ist das Produkt dagegen hart und trocken, so ist der Ofen zu warm gegangen, und sind infolgedessen große Mengen Zink in das Destillationsprodukt übergetreten Durch ein starkes Schütteln des Behälters sucht man eine Ausscheidung der Zinkteilchen zu erreichen, die sich an der Oberfläche ansammeln und ausgelesen werden

Das so erhaltene Cadmium wird wieder mit Reduktionsmitteln gemischt, angefeuchtet und in einer gußeisernen Retorte nochmals der Destillation unterworfen.

Diese wird so beschickt, daß ihr vorderer Teil frei bleibt, so daß sich in ihm das flussige Cadmium ansammelt. An die Retorte wird eine Blechtüte angesetzt und gut lutiert. Auf ständiges Offenhalten der Offnung der Blechtüte, durch die die Cadmiumdämpfe in sie eintreten, und gute Abdichtung der Lutierung ist Sorge zu tragen. Das flüssige Cadmium wird alle 4^h abgestochen Das Destillationsprodukt in der Blechtüte wird am Abend und nochmals gegen Morgen wieder in die Retorte zurückgegeben, worauf nach einer $^1/_2{}^h$ wieder abgestochen werden muß. Bei der Aufgabe des Inhaltes der Blechtüte pflegt man den Inhalt der Retorte gut durchzurühren, damit keine Krustenbildung eintritt.

Das so erhaltene Rohcadmium wird gesammelt und mit Rückständen aus der Retorte bedeckt, unter einer Talgschicht in einer gußeisernen Kelle über offenem Feuer eingeschmolzen und in Formen gegossen.

Dieses trockene Verfahren ist also im wesentlichen identisch mit der Methode, die im Großbetriebe zuerst auf der Zinkhütte Lydognia in Oberschlesien im Jahre 1827 benutzt wurde. Eine Beschreibung der dortigen Cadmiumbereitung von MENTZEL befindet sich in KARSTENS Archiv, Bd. I, vom Jahre 1829.

Es wurde außer Zinkoxyd auch cadmiumreicher Galmei versuchsweise verwendet, aber die Ausbeute war sehr schlecht und der Betrieb unrentabel. Leider finden sich in dieser Abhandlung keine Angaben über den damaligen Cadmiumpreis. MENTZEL machte schon damals die Beobachtung, daß sich in den cadmiumreichen Destillationsprodukten Jod findet. Das Auftreten von Jod hat SCHUCHARD auch bei der Darstellung von Cadmium aus oberschlesischem Zinkstaub beobachtet, trotzdem es unmoglich war, in den Erzen selbst Jod nachzuweisen.

Die Art der von MENTZEL beschriebenen Darstellung ist bis heute in Oberschlesien die gleiche geblieben, wenn man auch durch Verbesserung der Öfen und Vorlagen heute meistens mit 2 Destillationen zur Erzielung eines handelsüblichen Metalls auskommt

Auf der zur Bergwerksgesellschaft GEORG V GIESCHES ERBEN gehörigen Wilhelminenhütte wird Cadmium in der Weise gewonnen, daß der Zinkstaub mit 3–4% Cadmium, mit feinem Koks gemischt, in einem besonderen Ofen verhuttet wird. In der Muffel (*1*) (Abb. 279) von 1,8 *m* Lange werden 115 *kg* cadmiumhaltige Produkte mit 17 *kg* Koks chargiert Während einer Destillationszeit von 22^h sammelt sich in den konischen Blechvorlagen (*2*) das Cadmium als Pulver und kompaktes Metall an, das Metall wird direkt in Stangen gegossen, wahrend das Pulver in einem Turnus von 3 Tagen in der kleinen Retorte (*3*), deren Temperatur infolge ihrer Anordnung im Ofen etwas hoher ist als die in der Muffel, nochmals destilliert wird Das in den Vorlagen (*4*) sich ansammelnde Destillat enthalt 99,5% Cadmium. Er wird eingeschmolzen und in die ublichen Stangen gegossen (INGALLS, Metallurgy of zink and cadmium 1903)

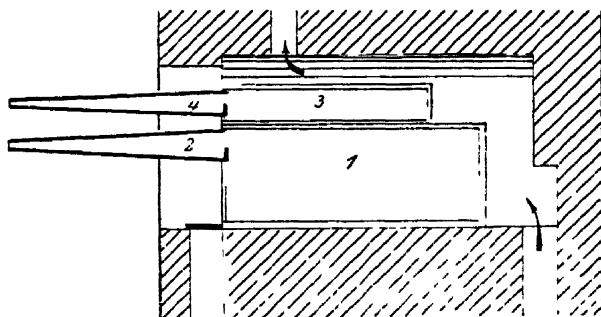



Abb 279 Ofen fur die Gewinnung von Cadmium auf der Wilhelminenhutte

Zu Engis in Belgien stellte man in den Sechzigerjahren nach STADLER (*Dinglers polytechn. Journ.* **1864**, 286) Cadmium dar, indem man die Poussiere, die einen durchschnittlichen Cadmiumgehalt von 1,5–1,6% hatte, in einem eigens zu diesem Zwecke erbauten Ofen verarbeitete.

Der Ofen hatte die Konstruktion eines Lutticher Zinkofens und enthielt 15 in 3 Reihen angeordnete gußeiserne Rohren (*1* und *4*), die mit konischen tonernen Vorlagen (*2*) versehen wurden

(Abb 280) Über die Vorlagen wurden eiserne Blechtuten (*3*) geschoben Die Vorlagen waren mit holzernen durchbohrten Pfropfen verschlossen 11 dieser Rohre wurden taglich mit 200 - 300 *kg* Staub, der mit Steinkohlenklein gemengt wurde, chargiert. Nach 12h war die Destillation bei schwacher Rotglut beendet Der gewonnene angereicherte Staub enthielt im Mittel 6% Cadmium Aus 100 *kg* Rohmaterial wurden 13 *kg* dieses angereicherten Staubes gewonnen, der dann in 4 Retorten (in der Zeichnung mit *4* bezeichnet), die mit eisernen Vorlagen (*5*) versehen waren, destilliert wurde. Das reduzierte Cadmium wurde jede Stunde aus der Vorlage gezogen, um eine Verunreinigung durch Eisen zu verhindern, und dann in Formen gegossen Es wurden 3 Qualitaten produziert·

I Qualitat, reines Cadmium von annahernd richtigem *spez Gew*, leicht biegsam und dabei wie Zinn schreiend, auf frischen Bruchflachen eine Art Fettglanz zeigend.

II Qualitat (75% Cadmium), schwer biegsam, doch ohne zu brechen

III Qualität (40% Cadmium) laßt sich nicht, ohne zu brechen, biegen, außerst krystallinisch.

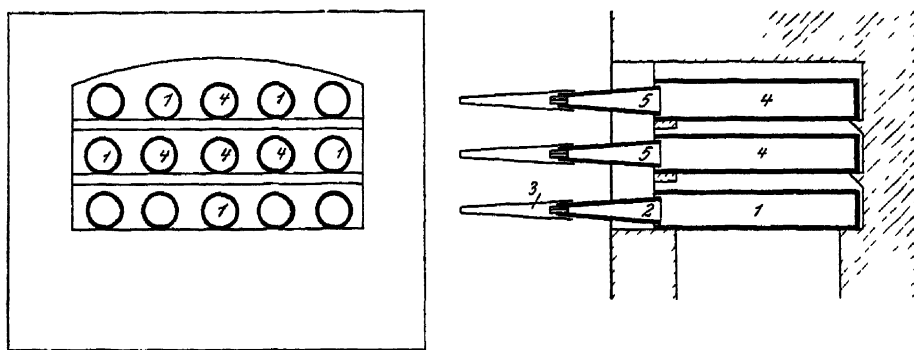



Abb 280 Cadmiumofen von Engis.

Der Ruckstand aus der ersten Destillation enthielt 0,3% Cadmium und ging wieder zum Zinkdestillationsprozeß zuruck Den Verlust bei diesem Prozesse an Cadmium berechnet STADLER mit 69,88% Die Produktion betrug jahrlich uber 110 *kg* I Qualitat und etwa 50 *kg* II und III. Qualitat Interessant ist die Angabe von STADLER, daß die Hutte zu Engis mit dieser Produktion die großte Cadmiumproduzentin in Europa im Jahre 1864 war

Auf der Liebehoffnungshütte in Antonienhutte, O-S, wurde das Metall fruher auf ähnliche Weise gewonnen.

Als Ausgangsmaterial diente die in den ersten Stunden bei den Zinkofen fallende Poussiere, die mit Reduktionskohle gemischt in Tonmufteln etwa 22h bei dunkler Rotglut erhitzt wurde Als Vorlagen wurden lange konische Blechrohre benutzt In diesen Vorlagen setzte sich ein Produkt ab, das etwa 75% Cadmium enthielt Das cadmiumreiche Produkt wurde dann wieder mit etwas Reduktionsmaterial in eine Tonmuffel gebracht, wobei sich das Cadmium in flussiger Form in dem Vorderteil der Muffel ansammelte und von Zeit zu Zeit abgestochen wurde Die Abstiche wurden vereinigt und in einer großeren gußeisernen Kelle eingeschmolzen Vielfach wurde hierbei, um ein gutes Zusammenfließen zu erzielen und Verunreinigungen zu entfernen, auf das geschmolzene Bad Ammoniumchlorid gebracht Es soll hierdurch ein Teil des vorhandenen Zinks als Chlorid verfluchtigt und dadurch ein reineres Produkt erzielt werden Hierbei wird aber auch Cadmium verfluchtigt, so daß dieses Verfahren einen nicht geringen Cadmiumverlust bedingen durfte Aus dieser Kelle wurde dann das Cadmium in die ublichen Formen gegossen und in der Gestalt von Stangen in den Handel gebracht Statt der eisernen Kelle oder eines eisernen Kessels, wie er auch vielfach in Oberschlesien in Anwendung war, nimmt man heute haufig, um Verunreinigungen durch Eisen zu vermeiden, Kohle- oder Graphittiegel.

Im Jahre 1907 wurde auf derselben Hutte ein Cadmiumofen in Betrieb genommen, der in Abb. 281 dargestellt ist Der Ofen, in der Konstruktion einem 2etagigen Zinkofen ahnlich, war mit 12 gewöhnlichen Zinkdestillationsmuffeln (*1*) besetzt, an denen konische Blechtüten (*2*) als Vorlagen angebracht wurden

Abb 281 Cadmiumofen der Liebehoffnungshutte

In der Mitte des Ofens, rechtwinklig zu den Tonmuffeln, war eine gußeiserne Retorte (*3*) eingesetzt Der Ofen wurde von den Abgasen eines Zinkdestillationsofens, die durch Kanal (*4*)

und Schlitz (5) in den Ofen eintraten und durch Kanal (6) ihn wieder verließen, geheizt Die Raume (7) dienten zur Aufnahme von Raumasche aus den Tonmuffeln. Das Herstellungsverfahren war fast dasselbe, wie beschrieben, nur wurde der reiche Cadmiumstaub nicht in einer Tonmuffel, sondern in der gußeisernen Retorte (3) eingeschmolzen.

Nach Angabe der Verwaltung wird dort heute nach Umbau der beschriebenen Ofenanlage ein etwas modifiziertes Verfahren angewendet Als Ausgangsmaterial wird der in den ersten 3–4 Stunden bei den Zinkofen entweichende Zinkstaub, der in Eisenblechballons getrennt aufgefangen wird und 75–80% metallisches Zink und Zinkoxyd und bis 10% Cadmium enthält, benutzt Der so gewonnene cadmiumhaltige Zinkstaub wird mit $^1/_2$ *Vol-Tl* Galmei und etwas Reduktionsmaterial gemischt und bei schwacher Rotglut einer Destillation in Tonmuffeln unterworfen. Entweichendes Cadmium, Zink und Zinkoxyd werden in einer an die Muffel angesetzten Vorlage aufgefangen. Die Destillationsdauer ist 24^h. Der auf diese Weise gewonnene Cadmiumzinkstaub enthalt 25–30% Cadmium und 60–65% Zink und wird, wiederum mit Galmei gemengt, in Retorten von Gußeisen einer nochmaligen, 12^h dauernden Destillation unterworfen. Der in den Vorlagen sich absetzende Cadmiumstaub wird noch heiß in den vorderen Teil der noch heißen Retorte zurückgegeben Dann wird eine lange Blechvorlage luftdicht vorgelegt und nach 15–20′ das flüssige Cadmiummetall durch eine kleine, im unteren Ende der Retorte befindliche Öffnung abgestochen und in Formen gegossen. Das auf diese Weise produzierte Cadmium hat einen Reingehalt von 99,5% *Cd* Die gelbgrün gefärbten Ruckstände von der Cadmiumdestillation enthalten etwa 65% Zink und 0,3% Cadmium und werden zum Zinkdestillationsprozeß zurückgegeben.

Auf der HOHENLOHE-Zinkhutte in Oberschlesien wurde früher Cadmium, das in 8 Muffeln destilliert wurde, die neben dem Temperofen eines alten schlesischen Destillationsofens mit 32 Muffeln eingebaut waren, hergestellt Diese 8 Muffeln waren, statt mit den ublichen Vorlagen, mit Blechballons armiert, in denen sich der angereicherte Cadmiumstaub ansammelte Er wurde mit Holzkohle im Verhaltnis von 1 1 gemischt und in eine mit Muffelmasse ausgekleidete eiserne Retorte gebracht Die Retorte faßte durchschnittlich 8 *kg* dieses Gemisches Gewonnen wurden 6 *kg* rohes Cadmium, welches in einem eisernen Tiegel unter Talg eingeschmolzen wurde Es resultierten etwa 5 *kg* raffiniertes Cadmium Der Cadmiumgehalt dieses Produkts wird mit 99,3–99,6% *Cd* angegeben (P SCHMIEDER, *Berg-Hutten Jahrb* **1889**, 404)

Seit einer Reihe von Jahren wird auf der zu den HOHENLOHE-Werken A.-G gehorigen HOHENLOHE-Zinkhutte in Oberschlesien Cadmium in einer eigens zu diesem Zwecke hergestellten Anlage gewonnen Der Destillationsofen dieser Anlage ahnelt in seiner Konstruktion dem alten schlesischen Zinkofen und ist in Abb. 282 dargestellt

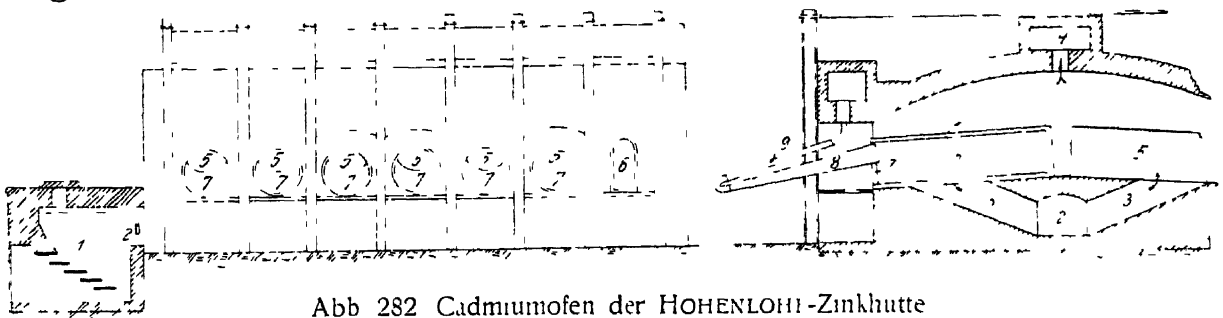



Abb 282 Cadmiumofen der HOHENLOHE-Zinkhutte

In einem Treppenrostgenerator (1) wird das zum Heizen des Ofens erforderliche Gas erzeugt und durch einen Kanal (2) und Schlitze (3) dem Ofenraum zugefuhrt Die Schutthohe in diesem Generator ist niedrig gewahlt, so daß eine Art Halbgasteuerung angewendet wird Die Heizgase verlassen durch Offnungen im Gewolbe den Ofenraum und gehen durch den Kanal (4), der uber dem Ofen gelagert ist, zur Esse, nachdem sie vorher nach Bedarf zur Heizung eines Temperofens benutzt worden sind In den Ofen sind 13 Rohre (5) von 1,2 *m* Lange und einem lichten Durchmesser von 30 *cm* in je 1 Fenster eingesetzt Das 14 Fenster ist mit einer kleinen schlesischen Muffel (6) von etwa 1,3 *m* Lange, 0,5 *m* Hohe und 0,2 *m* Breite besetzt Die rohrenformigen Retorten, deren Haltbarkeit 10–12 Wochen betragt, werden mit je einer Beschickung von 35,5 *kg* Zinkstaub mit etwa 6% Cadmium, 43 *kg* Flugstaub mit etwa 1% Cadmium und 15 *kg* Cinder, also zusammen mit etwa

93,5 *kg*, geladen Die Retorten werden durch runde, mit einem kreisformigen Ausschnitt versehene Platten (*7*) (den sog. Mondsteinen) verschlossen und als Vorlagen konische Blechrohre (*8*) von 1,4 *m* Lange und 150 *mm* bzw. 50 *mm* lichter Weite eingesetzt Damit das aus diesen Vorlagen entweichende Kohlenoxyd nicht in den Ofenraum tritt und die Arbeiter belastigt, sind S-formig gebogene Rohre (*9*) an die Vorlagen angesetzt, die die entwickelten Gase in einen uber dem Ofen liegenden Abzugskanal, der mit der Esse in Verbindung steht, ableiten. Die Destillationszeit betragt 22h, wobei besonders darauf Obacht gegeben werden muß, daß die Temperatur des Ofens nicht viel uber Rotglut steigt

Das in den Vorlagen sich ansammelnde Produkt besteht zum größten Teil aus Cadmiumpulver von graublauer Farbe, gemischt mit braunem Cadmiumoxyd, etwas Cadmiumchlorid und Zink und wenig geflossenem Metall. Der Inhalt wird in einen hölzernen Kasten ausgeklopft und beträgt im Mittel etwa 23,5 *kg*. Dieses Produkt wird mit etwa 5 *kg* Holzkohle und etwas Kalk (zur Zersetzung des Cadmiumchlorides) vermengt und in die Muffel (*6*), die der gleichmäßigeren und niederen Temperatur wegen am weitesten vom Generator entfernt liegt, chargiert. Nach 10stündiger Destillation ist alles Cadmium uberdestilliert und hat sich als geflossenes Metall mit wenig Staub in der Vorlage angesetzt. Von den chargierten 23,5 *kg* Cadmiumzinkstaub werden durchschnittlich etwa 16 *kg* Rohcadmium erhalten. Das Rohcadmium wird in einem besonderen Ofen, dem Raffinierofen, umgeschmolzen und gereinigt. Das im Laufe einer Woche erhaltene Rohcadmium von etwa 150 *kg* wird in einem Kessel dieses Raffinierofens unter einer Talgschicht eingeschmolzen und nach Bedürfnis mit Chlorammonium versetzt, um etwa vorhandenes Zink als Chlorzink zu verflüchtigen. Statt eines eisernen Kessels verwendet man, um Verunreinigungen des Cadmiums durch Eisen zu verhindern, heute fast allgemein Kohle- oder Graphittiegel. Das gereinigte Cadmiummetall wird aus dem Tiegel mittels einer Kelle in eine 2teilige eiserne Form, die durch Bügel zusammengehalten wird, ausgegossen. Bei einem Gusse werden 24 Stangen von 80—90 *g* Gewicht hergestellt 50 *kg* Rohcadmium ergeben etwa 550 solcher Stangen.

Um bei dem Umschmelzen des Cadmiums eine Gefährdung der Gesundheit der Arbeiter durch die Cadmiumdampfe zu vermeiden, ist der Kohletiegel mit einer Haube versehen, welche die Dämpfe durch ein Rohr in die Esse leitet[1].

Nach den vorstehenden Angaben werden in dem Ofen täglich etwa 1020 *kg* cadmiumhaltiges Material mit einem Cadmiumgehalt von 33 *kg Cd* verarbeitet, woraus 16 *kg* Rohcadmium gewonnen werden. Aus diesen 16 *kg* Rohcadmium lassen sich etwa 15 *kg* handelsfahiges Produkt herstellen. Der Verlust an Cadmium betragt also 55%.

Mit der beschriebenen Anlage produzieren die HOHENLOHE-Werke 7000 bis 8000 *kg* Cadmium im Jahre

Das nach einer dieser Methoden hergestellte Cadmium wurde fruher in Papierhülsen, die in Sand gesteckt wurden, in Stangenform gegossen. Heute werden ausschließlich 2teilige gußeiserne Formen verwendet, die mit einem Guß 12 bis 24 Stangen von 20—24 *cm* Lange und 6—8 *mm* Starke herstellen Zum Abschneiden der Stangen von dem Gußansatz kann man sich der in Abb. 283 abgebildeten Scheere bedienen Die Gußnahte lassen sich durch Schaben mit einem Messer leicht entfernen. Die sauber geputzten Stangen werden, nachdem ein Durchschnittsmuster einen Reingehalt von mindestens 99,5% Cadmium ergeben hat, in starkwandigen, genau passenden Kisten verpackt und gewohnlich zu 50, 100 oder 150 *kg* zum Versand gebracht.

Abb 283 Schere zum Schneiden der Cadmiumstangen

[1] Die Angaben uber die Cadmiumdarstellung auf der HOHENLOHE-Zinkhutte verdankte E SCHUCHARD, der den Abschnitt Cadmium fur die erste Auflage dieses Werkes bearbeitete, Herrn Hutteninspektor Dipl-Ing ANTON RZEPKA in Eichenau, O-S, der sie in einer unveroffentlichten Arbeit uber die Herstellung des Cadmiums aus dem Jahre 1903 niedergelegt hatte

Das Metallausbringen bei den oben beschriebenen thermischen Herstellungsmethoden ist sehr mangelhaft. JENSCH (l. c.) gibt genauere Angaben über das Cadmiumausbringen auf der Kunigundenhütte in Oberschlesien. In 7 Tagen wurden dort 296 *kg* Zinkstaub mit 226,5 *kg* Zink, 14,2 *kg* Blei und 10,8 *kg* Cadmium verarbeitet. Bei der ersten Destillation wurden aus diesem Material 12,0 *kg* eines Cadmium-Zinkstaubes gewonnen, der 5,7 *kg* Zink, 0,05 *kg* Blei und 5,7 *kg* Cadmium enthielt. Das Ausbringen an Cadmium schwankte zwischen 23 und 89%, im Durchschnitt betrug es 52,2%. Blei destillierte fast gar nicht, vom Zink höchstens 3,4% über. Der Metallverlust betrug bei der ersten Destillation für Zink 7,38%, für Blei 17,76% und für Cadmium 47,8%, der auf das Verdampfen und auf das Aufsaugen der Metalle durch die Muffelwandungen zurückzuführen ist. Dieser Cadmium-Zinkstaub wurde nochmals destilliert, und aus 12,0 *kg* wurden dann 5,5 kg Rohcadmium mit 5,4 *kg* Cadmiumgehalt gewonnen. Aus diesen 5,5 *kg* konnten nur 3,4 *kg* gute Handelsware hergestellt werden. Von den aufgegebenen 10,8 *kg* Cadmium wurden also nur 3,4 *kg* handelsfähiges Fertigprodukt gewonnen, es entspricht dies einem Ausbringen von 31,26%. Nach STADLER (s. o) betrug das Ausbringen an Cadmium zu Engis in Belgien 30,12%, also fast ebensoviel wie in Oberschlesien.

Versuche, die SCHUCHARD im Jahre 1907 in Oberschlesien zur Feststellung des Cadmiumverlustes anstellte, ergaben folgende Resultate.

Zur Verarbeitung gelangten in 10 Tagen 1500 *kg* Zinkstaub mit durchschnittlich 6,02% Cadmium = 90,3 *kg*; gewonnen wurden daraus bei der ersten Destillation 94,5 *kg* Schmelz (Cadmium-Zinkstaub) mit durchschnittlich 50,35% Cadmium. Von den aufgegebenen 90,3 *kg Cd* wurden also bei der ersten Destillation 47,6 *kg* = 52,7% gewonnen. Bei der zweiten Destillation ergaben diese 47,6 *kg* an Rohcadmium 38,8 *kg* mit durchschnittlich 96,86% Cadmium = 37,6 *kg* Nach der zweiten Destillation beträgt also das Metallausbringen 41,6%. Das Rohcadmium wurde zu 36,2 *kg* Reincadmium mit 99,86% Reingehalt verarbeitet. Von den aufgegebenen 90,3 *kg* Cadmium konnten also als verkaufsfähiges Handelsprodukt 36,2 *kg* hergestellt werden, was einem Metallausbringen von 40% entspricht. Während dieser 10 Tage wurde ganz besondere Sorgfalt auf die Regelung der Temperatur im Cadmiumofen verwendet. Berechnungen aus einer 3monatigen Betriebszeit, in der 431 *kg* Cadmium erzeugt wurden, ergaben 65–66% Verlust an Cadmium Die Versuche wurden in einem Ofen mit 12 Tonmuffeln und einer eisernen Retorte, wie ihn Abb. 281 zeigt, vorgenommen. Die Heizung wurde durch die Abgase eines Zinkdestillationsofens bewirkt, indem die Menge der Abgase, die durch den Cadmiumofen geleitet wurden, durch Schieber geregelt werden konnten Man war bei dieser Art der Heizung abhängig von dem Gange des Zinkofens, so daß die Heizung nicht immer so geleitet werden konnte, wie es erforderlich war Um ein möglichst günstiges Ausbringen zu erzielen, ist zu empfehlen, für die Cadmiumgewinnung einen separaten Ofen mit von anderen Betrieben unabhängiger Feuerung zu verwenden.

Abb 284
Vorlage nach J ARMSTRONG

Ein großer Teil des Verlustes an Cadmium bei der Destillation ist durch die Verflüchtigung desselben bedingt, da die Kondensation des Cadmiumdampfes, besonders bei verdünnten Gasen, schwierig ist J ARMSTRONG gibt ein Verfahren an (*D R P.* 140 032), wonach die Kondensation von Metalldampfen durch Einleiten derselben in das flüssige Bad des betreffenden Metalls erleichtert wird Als Decke über dem Metallbad verwendet er bei Cadmium eine Schicht von geschmolzenem Chlorcadmium oder Pottasche. Die Vorrichtung ist in Abb. 284 wiedergegeben

Auch durch Aufsaugen von Cadmium in die Muffelwandungen geht ein großer Teil desselben verloren. JENSCH (l. c) berechnet für Oberschlesien den auf

diese Weise herbeigeführten Verlust an Cadmium im Jahre 1898 auf 23120 *kg*. Diesem Verluste dürfte man durch Glasieren der Muffeln von innen, wodurch ein Eindringen der Metalldämpfe in die Muffelwandungen unmöglich wird, begegnen können.

Der enorme Metallverlust bei der Herstellung von Cadmium durch Reduktion mit Kohle hat Bestrebungen gezeitigt, entweder Kohle als Reduktionsmittel ganz zu vermeiden oder den alten Destillationsprozeß auszuschalten und auf nassem Wege eine Trennung des Cadmiums von den begleitenden Metallen zu erstreben. Von diesen Verfahren haben sich die ersteren keinen dauernden Eingang in die Praxis verschaffen können.

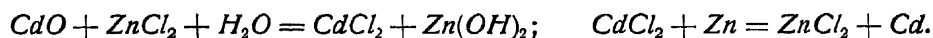
So wurde z. B. von R. BIEWEND (*D. R. P.* 132142) ein Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem Cadmium vorgeschlagen, bei dem als Reduktionsmittel metallisches Eisen oder Oxydulverbindungen des Eisens verwendet werden sollten. Die chemischen Vorgänge waren dann folgende: $4 Fe + 6 CdO = 2 Fe_2O_3 + 6 Cd$, $6 FeCO_3 + 2 CdO = 2 Fe_3O_4 + 6 CO_2 + 2 Cd$.

Außerordentlich wichtig wurden dagegen in den letzten Jahren die nassen Verfahren, besonders in Verbindung mit elektrolytischen Verfahren.

b) Cadmiumgewinnung auf nassem Wege

Sie besteht in einem Lösen des Cadmiums aus dem Ausgangsmateriale und einer Fällung desselben auf elektrolytischem oder chemischem Wege.

Ältere Vorschläge der Gewinnung des Cadmiums auf nassem Wege stammen von JÄCKEL und GELBSATTEL, die mit Salzsäure lösten, und von UNGER (*D. R. P.* 171467), der wässerige Zinkchloridlösung und Zink als Fällungsmittel vorschlug:

$$CdO + ZnCl_2 + H_2O = CdCl_2 + Zn(OH)_2; \qquad CdCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Cd.$$

Die neueren nassen Verfahren beruhen auf einer Lösung des Zinkstaubes mit Hilfe von Schwefelsäure und Fällung des Cadmiums, das ebenfalls in Lösung geht, aus der Sulfatlösung mit Hilfe des elektrischen Stromes oder mit metallischem Zink. Das durchschnittliche Ausbringen an Cadmium beträgt hierbei 80–85%.

Die Ausführung des Verfahrens kann auch in der Weise erfolgen, daß man beim Lösen des Zinkstaubes mit Schwefelsäure mit einem Überschusse von Zinkstaub arbeitet. Es geht hierbei das Zink nahezu vollständig in Lösung, während das Cadmium in einem noch das Blei und wenig Zink enthaltenden Rückstande verbleibt. Aus diesem Rückstande kann man das Cadmium durch einen Destillationsgang herausdestillieren und das Destillationsprodukt durch Umschmelzen auf Metall verarbeiten (s. o., HOHENLOHE-Hütte). Man kann aber auch den Löserückstand wieder mit Schwefelsäure behandeln, so daß Cadmium und Zink in Lösung gehen, während das Blei als Sulfat zurückbleibt. Aus der Lösung wird schließlich das Cadmium entweder auf Zinkplatten oder Zinkblech als Metallschwamm oder elektrolytisch als Metall niedergeschlagen. Das erzeugte Cadmium wird eingeschmolzen.

Bei diesem Verfahren entstehen als Nebenprodukt große Mengen von Zinksulfatlösung, die weiter zu verarbeiten sind. Sie können bei der Erzeugung von Lithopone oder zur Gewinnung von Zinkvitriol Verwendung finden, oder sie können der Zinkelektrolyse zugeführt werden. Die Wirtschaftlichkeit des nassen Cadmiumgewinnungsverfahrens wird also im wesentlichen von einer günstigen Verwertung der Zinksulfatlaugen abhängen. Der Vorzug des nassen Verfahrens ist das hohe Ausbringen an Metall bei geringen Gewinnungskosten, der Nachteil desselben die Abhängigkeit von dem Absatze der Zinklaugen. In Betrieben, wo die Zinkelektrolyse zur Darstellung des Zinks verwendet wird, wird also das Cadmium sehr billig als Nebenprodukt bei der Reinigung der Laugen erhalten.

WIEDEMANN (*D. R. P.* 240366, 1910) benutzt zum Auflösen der cadmiumhaltigen Rohstoffe die in den Gaswaschtürmen der Kontaktschwefelsäurefabriken fallende Waschsäure, die schon aus den Röstgasen der Blenderöstöfen das verflüchtigte Cadmium zum Teil aufgenommen hat. Die Waschsäure einer oberschlesischen Kontaktschwefelsäurefabrik enthielt außer 25–30% Schwefelsäure etwa

2 *kg* Zink und 2 *kg* Cadmium pro 1 *t*. Bei der Auflösung wird derart verfahren, daß immer ein Überschuß des cadmiumhaltigen Zinkstaubes vorhanden ist. Das in Lösung gegangene Cadmium wird durch das vorhandene metallische Zink als metallisches Cadmium ausgefällt, während das Blei fast gar nicht von der Schwefelsäure angegriffen wird. Als Endprodukte werden Zinksulfat und ein hochprozentiges, wenige Prozent Zink enthaltendes Cadmiumgut gewonnen. Aus diesem kann durch einmalige Destillation ein sehr reines Cadmium hergestellt werden. WIEDEMANN gibt an, daß das nach diesem Verfahren gewonnene Metall frei von Eisen und Blei ist und im Höchstfalle 0,1% Zink enthält, so daß ein garantierter Reingehalt von 99,9% erreicht wird. Das Zinksulfat kann entweder zur Lithoponefabrikation oder durch Erhitzen zur Zinkweißfabrikation Verwendung finden, wobei die im letzten Falle entwickelten schwefelsauren Gase wieder zur Schwefelsäurefabrikation dienen. Seit 1916 haben die HOHENLOHE-Werke A. G., Oberschlesien, nach diesem Verfahren Cadmium in der Weise hergestellt, daß in 13 000 *l* fassenden Bottichen aus Holz, die mit Rührwerk und Abzügen versehen waren, der Zinkstaub mit der Abfallsäure gelöst wurde, bis Cadmium in Lösung zu gehen begann. Das in Lösung gegangene Cadmium wurde mit Cadmiumpoussiere wieder gefällt. Das auf diese Weise erhaltene Cadmiumgut (Zementcadmium) enthält etwa 30—40% *Cd* und viel Blei. Das Zementcadmium wurde entweder nach der trockenen Methode weiterverarbeitet oder mit Schwefelsäure gelöst, wobei Blei im Rückstand bleibt, und aus der Lösung das Cadmium mit Zinkplatten wieder gefällt. Das gebildete Zementcadmium wurde dann eingeschmolzen. Die entstandenen Zinksulfatlaugen wurden entweder mit kalkhaltiger Blende verröstet oder als Lauge an Lithoponefabriken verkauft oder zu krystallisiertem oder calciniertem Zinkvitriol verarbeitet.

Ein dem WIEDEMANNschen sehr ähnliches Verfahren wird von J. LEIBU (*D. R. P.* 322 142) angegeben, der in einem Zusatzpatent (*D. R. P.* 329 172) die bei Reduktionsverfahren mit Zinkstaub erhaltenen cadmiumhaltigen Rückstände vor dem Behandeln mit Säuren einer Erhitzung auf 400—500° unterwirft, um dadurch die Bildung unangenehmer Gerüche und giftiger Gase zu verhindern.

Bei den beschriebenen nassen Verfahren fällt die erste Destillation, bei der über 47% Cadmium verlorengehen, fort. Rechnet man bei dem Auslaugen mit einem Ausbringen von 95%, so dürfte, da bei der zweiten Destillation und bis zur Fertigstellung des Handelsproduktes noch etwa 15—20% Metall verloren werden, bei den beschriebenen nassen Verfahren mit einem Ausbringen von 75—80% zu rechnen sein.

1. Nasser Prozeß durch Lösen und Fällen mit Hilfe des elektrischen Stromes.

In großem Maßstabe gewinnt die ELEKTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALIA (*E. P.* 141 688 [1920] sowie N. F. BUDGEN, Cadmium, its metallurgy, properties and uses, S. 49) bei der Reinigung der Zinksulfatlösung vom Laugen gerösteter Zinkerze mit Schwefelsäure (s. Zink, Elektrolyse) mit Hilfe von Zinkstaub einen Cadmium enthaltenden Niederschlag, der in folgender Weise verarbeitet wird.

Der Niederschlag, der *Cu*, *Cd* und *Zn* enthält, wird, wenn er von *Co* frei ist, durch Rösten oxydiert und in verdünnter Schwefelsäure, die ausreicht, um ein Maximum an *Zn* und *Cd* in Lösung zu bringen, derart gelöst, daß möglichst alles *Cu* im Rückstande verbleibt. Die erhaltene Lauge wird ohne Zufuhr von Luft in einem Rührbottich mit Zinkstaub behandelt, wodurch das *Cd* mit wenig *Zn* ausfällt. Dieser Niederschlag wird geröstet und mit verdünnter Schwefelsäure oder Elektrolyten von der Cadmium-Elektrolyse gelaugt. Die erhaltene Lösung verrührt man mit einem Überschusse von Cadmiumniederschlag, um das Kupfer auszufällen. Die klare Lauge geht zur Elektrolyse. Das Filtrat von der Cadmiumfällung wird nach einem Zusatz von 1,1 *g Cu* auf 1 *kg* Lösung durch Zusatz eines Überschusses von Zinkstaub gefällt, worauf der erhaltene Niederschlag mit weiteren Mengen des ursprünglichen Niederschlages behandelt wird. Das Zink kann aber auch aus der Cadmiumlösung entfernt werden, indem man sie bei 60° mit Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd verrührt und dann auf 35° abkühlt, um das Zink als basisches Sulfat zum Absetzen zu bringen.

Kobalthaltige Niederschläge von der Reinigung der Zinksulfatlaugen werden oxydiert, mit verdünnter Schwefelsäure gelaugt, wodurch die Hauptmenge des *Cd* und alles *Co* in Lösung gehen, während *Cu* und die Hauptmenge des Zinks im Rückstand verbleiben. Die Hauptmenge des Cadmiums

wird aus der erhaltenen Losung durch Zinkstaub gefallt und, wie oben angegeben, weiter verarbeitet, wahrend das Filtrat auf grune Kobalt-Zink-Farbe verarbeitet wird

Die Frage der elektrolytischen Fällung des Cadmiums mit feststehenden Kathoden ist weitgehend untersucht worden Die Fällung von Cadmium aus neutraler Lösung liefert nicht einen dichten metallischen Niederschlag, sondern im wesentlichen eine schwammige Masse, die beim Umschmelzen Schwierigkeiten bereitet. In saurer Losung erhält man zwar einen zusammenhangenden Niederschlag, aber er neigt sehr zur Bildung von Krystallen, Auswüchsen und von Schwamm. Dagegen geben rotierende Elektroden in saurer Lösung einen glatten metallischen Niederschlag, der nur sehr wenig zur Bildung von unregelmäßigen Formen neigt.

Aus analogen Gründen hat schon HOEPFNER vertikal angeordnete, um eine horizontale Achse rotierende kreisformige Kathoden, welche nur etwa zu $1/3$ in den Elektrolyten tauchten, bei der Zinkelektrolyse mit Erfolg angewendet. Auch bei dieser Elektrolyse war es günstig, den Kathodenniederschlag abwechselnd mit Luft und der Losung in Berührung zu bringen (s E. GÜNTHER, elektrolytische Zinkgewinnung, Halle 1905, BILLITER, Technische Elektrochemie Bd. I, 196 ff, Halle 1923).

Bei der Cadmiumelektrolyse verwendet man zweckmäßig auf je eine Kathode je zwei Anoden in der Zelle, u zw. mit einer Entfernung von 21,5 *cm* von Kathode zu Kathode. Diese große Entfernung der Elektroden gestattet ein leichtes Abstreifen des Niederschlages, ohne daß die Scheiben aus ihrer Lage in den Zellen entfernt werden müssen.

Wesentlich ist bei der Cadmiumelektrolyse auch die Art der Laugenzirkulation, da nur wenige Zellen hintereinander geschaltet werden Wenn zwei Zellen von der gleichen Lauge hintereinander durchflossen werden, würde die erste Zelle nur mit der Halfte des Säuregehaltes arbeiten, der in der zweiten Zelle vorhanden ist, so daß die Stromausbeute in der ersten Zelle wesentlich niedriger sein würde als in der zweiten. Da das Zellenvolumen infolge der Verwendung von zwei Anoden in einer Zelle doppelt so groß ist wie bei der sonst gebräuchlichen Einrichtung einer Zelle und da das Verhältnis zwischen Zelleninhalt und eintauchender Kathodenoberflache sehr groß ist, kann man in der Weise arbeiten, daß man jeder Zelle ihren eigenen Elektrolyten gibt und diesen, dessen Sauregehalt allmahlich in dem Maße steigt, wie der Cadmiumgehalt sinkt, 24–30^{h} in der Zelle beläßt. Der durchschnittliche Säuregehalt ist daher in den Zellen ungefahr $1/2$ des Endsauregehaltes, und die Stromausbeute entspricht ungefahr der, welche erreicht werden muß, wenn die Zelle mit dem Durchschnittssauregehalt arbeiten würde. Wenn z B. der Anfangssauregehalt 10 *g*, der Endgehalt 90 *g* H_2SO_4 in 1 *l* entsprechen, dann erfolgt die Niederschlagung des Cadmiums derart, daß die Ergebnisse einem Elektrolyten mit 50 *g* H_2SO_4 in 1 *l* entsprechen.

Bei der Cadmiumelektrolyse muß der Elektrolyt frei von Fremdkorpern sein, da diese ungünstig wirken, indem sie die Bildung von Schwamm, Auswüchsen u s. w an der Kathode bewirken, dadurch auf eine Losung des Kathodenniederschlages hinwirken und das Kathodencadmium verunreinigen.

Die Gegenwart von Zink in dem Elektrolyten bis zu 20% vom Gewichte des vorhandenen Cadmiums beeinflußt weder die physikalische Beschaffenheit des Niederschlages, noch wirkt sie durch einen Ubergang des Zinks in das Kathodencadmium ungünstig Versuche der Elektrolyse einer Cadmiumsulfatlosung mit 80 *g Cd* und 16 *g Zn* in 1 *l* bis auf 25 *g Cd* in 1 *l* ohne Anderung des Zinkgehaltes im Elektrolyten ergaben ein Kathodencadmium mit ungefahr 0,1% *Zn*

Aus dem Elektrolyten mussen unbedingt die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe sowie Nickel und Kobalt entfernt sein Die Anwesenheit von 0,3 *g* Thallium in 1 *l* Elektrolyten ist sehr schadlich, da sie die Bildung eines dunkelgefärbten schwammigen, nicht zusammenhängenden Niederschlages bei einer Stromausbeute von nur 40–50% bewirkt, wahrend in thalliumfreier Lösung die Stromausbeute 85% betragt.

Werden die Fremdkörper nicht beseitigt, so erhalt man einen nicht zusammenhängenden Niederschlag, der unrein ist, während man, wenn der Elektrolyt rein ist, einen guten Niederschlag erhält, der gleichzeitig die erforderliche Reinheit besitzt.

Die Elektrolyse wird in halbkreisförmigen ausgebleiten Bädern ausgeführt.

Die Anoden haben die Form von Kreissegmenten von einer Große von erheblich weniger als einem Halbkreis und ruhen in Porzellanunterlagen mit entsprechenden Aussparungen Sie tauchen vollstandig in den Elektrolyten ein mit Ausnahme des Teiles, durch den die Verbindung mit der Stromzufuhrung bewirkt wird Die Anoden haben einen um 2 *cm* kleineren Radius als der eintauchende Teil der Kathode Der Abstand von Anode zu Kathode betragt von Mitte zu Mitte 6,2 *cm*, der von Anode zu Anode 10 *cm* und dementsprechend, da 2 Anoden auf 1 Kathode kommen, der von Kathode zu Kathode 22,5 *cm*. Die Kathoden bestehen aus 4,7-*mm*-Aluminiumblechscheiben von 1,2 *m* Durchmesser.

An jede Kathodenscheibe ist durch Aluminiumnieten als Zwischenstück eine hohle Aluminiumwelle mit Hilfe eines 27,5-*cm*-Flansches angenietet. Diese Aluminiumwelle gleitet auf einer 10-*cm*-Stahlstange, auf die sie durch Schraubenmuttern an beiden Enden aufgepreßt wird. Auf diese Weise wird ein guter Kontakt mit der Stromabfuhrungsschiene bewirkt und gleichzeitig eine Korrosion des Stahls durch den sauren Elektrolyten vermieden Die gesamte Einrichtung wird auf zwei gut geolte und isolierte Unterlager gestellt, oder sie wird auf eine Stahlrolle an dem einen Ende der Stange gelagert, die durch radiale Kupferstreifen verstarkt und mit Kupferblech belegt ist, auf der die Stromzufuhrung schleift Weiter befindet sich auf der Stange ein isoliertes Rad, das, durch eine Kette angetrieben, der Kathode eine Umdrehungsgeschwindigkeit von $1^1/_2$ Umdrehungen in 1' gibt.

Die Bader enthalten 900 *l* Elektrolyten, und das Kathodensegment taucht ungefähr 0,46 *m* in ihn ein, entsprechend etwa 0,817 m^2 Eintauchfläche der Kathode Da jede Zelle neun solcher Kathodenscheiben besitzt, betragt die gesamte eintauchende Kathodenflache 7,353 m^2

Bei einer Stromstarke von 1200 *Amp* fur jedes Bad beträgt die Stromdichte ungefähr 165 $Amp./m^2$. Die theoretische Ausbeute an Cadmium beträgt fur diese Verhaltnisse 60,4 *kg*, wahrend die tatsachliche Ausbeute 51,4 *kg* Cadmium ist, was einer Stromausbeute von 85% entspricht.

Der Spannungsabfall betragt fur jede Zelle nahezu 4 *V*, am Anfang der Elektrolyse etwas mehr, am Ende etwas weniger, da durch das Wachsen des Sauregehaltes des Elektrolyten dieser an Leitfahigkeit zunimmt. Jedes Bad wird in Betrieb genommen, nachdem der gesamte Elektrolyt von der vorhergehenden Betriebsperiode entfernt worden ist Die angegebene Menge neutraler Cadmiumlosung wird bis zur vorgesehenen Marke eingefullt Die Losung wird deutlich sauer gemacht.

In dem *A. P.* 1 552 506 beschreiben J B. READ und M. F. COOLBARGH die Gewinnung von Cadmium aus arsenhaltigem Flugstaub, wobei dieser mit FeS gerostet wird. Hierbei destilliert As ab, und das Cd geht in $CdSO_4$ über. Im *A P.* 1 552 595 der gleichen Autoren wird der Flugstaub mit H_2SO_4 und Ferriverbindungen gerostet und durch Auslaugen das gebildete $CdSO_4$ von $Fe_3(AsO_4)_2$ getrennt

Aus Flugstauben vom Bleischachtofen wird z B zu Midvale, Utah, auf dem Werke der UNITED STATES SMELTING, REFINING AND MINING CO (H. O HOFMAN, The Metallurgy of Zinc and Cadmium) Cadmium gewonnen. Der Flugstaub, der 47,8% As, 21,8% Cd, 11,0% Pb, 2% S sowie etwas Kupfer, Zink und Eisen enthält, wird im BRUCKNER-Trommelofen bei niedriger Temperatur gerostet, wobei man ein Produkt mit 30% Cd, 30% Pb, 35% As erhalt Dieses Material wird mit der gleichen Menge 60^0-*Bé*-Schwefelsäure und etwas Wasser zu einem Teig gemischt und im Flammofen, bis Dampfe auftreten, erhitzt, wobei der Arsengehalt auf 7% heruntergeht, und dann mit warmen Laugen von der Elektrolyse in Pachuca-Tanks (s Gold) behandelt Die freie Saure wird durch gebrannten Kalk in den Tanks neutralisiert und das Rühren fortgesetzt, bis Eisen, Arsen, Zink und Blei ausgefallt sind, worauf man die Spuren Kupfer durch Natriumsulfid fallt Die abfiltrierte Lauge mit 8% Cd und 1 – 2% SO_3 geht zur Elektrolyse Der Laugereiruckstand geht in den Bleihüttenbetrieb zuruck

Die Elektrolyse der Cadmiumsulfatlosung wird auf diesem Werke in gleicher Weise wie die der Zinksulfatlösung (s Zink, Elektrolyse) mit Anoden aus Blei mit MnO_2-Uberzug, Kathoden aus Aluminiumblech, ausgefuhrt, in jedem Bad 5 Kathoden und 6 Anoden, Stromdichte 100 – 150 Amp/m^2, Spannungsabfall je Zelle 3 *V*, Temperatur des Elektrolyten nicht über 20^0, Stromausbeute 75% Das kathodisch niedergeschlagene Cadmium wird in Zeitabstanden von der Kathode abgekratzt und täglich aus dem Bottich entfernt.

Auf dem Werk derselben Gesellschaft zu Kennett, Californien, wird der Flugstaub von der Kupfererzschmelzerei auf nassem Wege auf Cadmium verarbeitet

(H O Hanlay, Produktion of electrolytic Cadmium, *Chem metallurg. Engin* **1920**, 1257) Er enthalt 0,55% *Cd*, 19% *Zn*, 6,6% *As* neben *Cu*, *Au*, *Ag*, *Bi*, *Pb*, *Te*, *Se*, *Co*, *Ni*, *Ta*. Er wird mit Schwefelsäure gelaugt und die Losung mit Kalkstein unter Luftzufuhrung versetzt, um Eisen und Spuren von Arsen zu fällen. Hierdurch wird auch ein Teil des Kupfers gefallt, während das gesamte Cadmium und ein Teil des Kupfers in Losung bleiben. Diese Metalle werden dann mit Zinkstaub gefällt, wobei man einen Niederschlag mit 25% *Cu*, 25% *Cd* und 30% *Zn* erhalt, der als Ausgangsmaterial für die Cadmiumgewinnung dient, während die Zinksulfatlosung zur Zinkelektrolyse geht Das cadmiumenthaltende Material wird mit verdünnter Schwefelsaure gelöst; die Losung wird zu 80% der Saure mit Kalkstein und zum Schluß mit Atzkalk neutralisiert. Der kupferhaltige Rückstand geht zur Hutte zuruck, während aus der Lauge das Cadmium durch Zinkblech unter gleichzeitiger Bewegung derselben gefällt wird. Man erhalt das Cadmium mit 2–3% Zink in voluminöser Form, das in Laugen von der Elektrolyse gelöst wird Erforderlichenfalls werden noch Eisen, Thallium und Arsen aus der Lauge gefällt und schließlich diese elektrolysiert. Die Elektrolyse wird in der oben besprochenen Weise ausgeführt.

Das Umschmelzen und Gießen des Cadmiums erfolgt in 2 Stadien, zunächst zu Barren unter einer Ölschicht mit hohem Entflammungspunkt und dann zu Stäben unter einer Schicht von kaustischer Soda. Die dünnen Cadmiumblättchen werden in dem Öl eingeschmolzen, um nach Moglichkeit die Oxydation zu Cadmiumoxyd zu verhindern, und dann in Barren gegossen. Diese werden dann in einer Schmelze von kaustischer Soda von neuem eingeschmolzen und mit einem entsprechend geformten Loffel in die handelsübliche Form von Staben gegossen Nach dem elektrolytischen Verfahren wird heute die Hauptmenge des Cadmiums erzeugt (s. Statistik, S 737)

Die Marienhütte in Langelsheim befreit nach *D. R. P.* 199493 ihre Zinklaugen bei der Lithoponefabrikation von Cadmium durch Elektrolyse, indem sie die neutralen Laugen in einem Bleibottich als Kathode und mit einer Zinkplatte als Anode bei 0,2 *V* elektrolysiert. Die Zinkplatte kann aus gewohnlichem Werkzink bestehen, da die Fremdmetalle desselben bei der geringen Spannung und der neutralen Reaktion des Elektrolyten nicht gelost werden, sondern sich als Schlamm abscheiden. Ist bei der Elektrolyse alles Cadmium ausgefallt, so macht sich dies durch eine Steigerung der Spannung auf 0,5 *V* bemerkbar, so daß der Prozeß sehr leicht kontrolliert werden kann Das auf diese Weise erhaltene schwammige Cadmiumgut kann wie gewohnlich durch Umschmelzen auf Reincadmium verarbeitet werden

2 Nasser Prozeß durch Losen und Fällen auf chemischem Wege.

Auf dem Werke der American Smelting and Refining Co zu Denver, Colorado (H. R. Hanley, Mineral a Sci Press **121**, 795 [1920]) ruhrt man den Flugstaub der Bleischachtofen mit 60°-*Bé*-Schwefelsaure zu einem Teig an und erhitzt diesen 4 Tage lang zur Uberführung der Metalle in Sulfat auf ungefahr 230° Das harte Material wird grob zerkleinert und 48–60^h auf 325° erhitzt, wodurch es in Staub zerfallt Dieser wird in dünnem Waschwasser vom Auswaschen der Ruckstände, das etwa 10% *Cd* enthalt, gelost und die Lauge bei einer Temperatur von 65° im Hendryx-Rührapparat (s. Gold) unter weiterem Zusatz von Staub behandelt Die erhaltene Lauge, die nunmehr 36% *Cd* enthalt, geht nach ihrer Trennung vom Ruckstand, der weiter ausgewaschen wird, zur Abscheidung von Arsen, Eisen, Zink und Kupfer Aus der gereinigten Lauge wird das Cadmium durch Zinkplatten gefallt Der Niederschlag wird in Platten gepreßt und in Kippofen, wie sie bei der Zinkentsilberung zur Destillation des Reichschaums (s Silber) verwendet werden, umdestilliert.

Bei der elektrothermischen Herstellung von Zink (s auch Zink), wie sie in neuerer Zeit mit Erfolg in Skandinavien betrieben wird, wobei Werkzink mittels

elektrischer Flammbogen überdestilliert wird, ist ein Cadmiumgehalt der Rohprodukte natürlich sehr gefürchtet, weil bei dem kontinuierlichen Betriebe das in den Rohprodukten vorhandene Cadmium fast quantitativ in das produzierte Zink übergeht. Das auf diese Weise hergestellte Zink wird in Skandinavien meistens zu Feinzink, das einen Feingehalt von 99,5–99,9% Zink haben muß, verarbeitet

Analyse. Das Cadmium wird analytisch als Cadmiumsulfid, *CdS*, als Cadmiumsulfat, $CdSO_4$, als Cadmiumoxyd, *CdO*, oder elektrolytisch bestimmt Zur Bestimmung des Cadmiumgehaltes in Erzen verfährt man nach *Lunge-Berl*, wie folgt·

1–2 *g* Erz werden in Salzsaure unter Zusatz von Salpetersaure gelost und die Losung zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsaure abgeraucht Der Ruckstand wird mit Wasser aufgenommen und das zuruckbleibende Unlosliche inklusive Bleisulfat abfiltriert In das schwefelsaure Filtrat wird dann Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Cadmium als *CdS* ausgefallt Der Niederschlag ist bei Anwesenheit von größeren Zinkmengen immer zinkhaltig und muß deshalb noch mehrere Male aufgelost und wieder gefallt werden Nach TH. FISCHER (*Lunge-Berl* II, 744) laßt sich das Cadmium frei von Zink schon beim ersten Male durch Schwefelwasserstoff fallen, wenn in 100 cm^3 der zu fallenden Losung 10 cm^3 der gewohnlichen 25%igen Salzsaure (*spez. Gew.* 1,125) und 1 *g* Cadmiumsulfat enthalten ist Das gefallte Cadmiumsulfid wird mit heißer, verdunnter Salpetersäure (*D* 1,2) in einen gewogenen Tiegel hineingelost und mit einem geringen Uberschuß von Schwefelsäure eingedampft, nach dem Abrauchen der Schwefelsaure wird der Ruckstand maßig gegluht und gewogen ($CdSO_4 \times 0{,}5391 = Cd$) Etwa vorhandenes Kupfer kann dadurch vom Cadmium getrennt werden, daß die Sulfide mit verdunnter Schwefelsaure (1 5) gekocht werden, wodurch das Cadmium in Losung geht, oder man scheidet das Kupfer vor der Schwefelwasserstoff-Fallung aus stark saurer Lösung elektrolytisch ab Das in dem einen Falle zuruckbleibende Schwefelkupfer wird abfiltriert und nach ROSE als Sulfur bestimmt In dem Filtrat wird dann das Cadmium in der oben beschriebenen Weise als Sulfid gefallt. In dem Filtrat vom Cadmiumsulfid kann Zink in schwach schwefelsaurer Losung, welche noch eben Kongopapier blaut und auf etwa 300 cm^3 verdunnt wird, durch Schwefelwasserstoff gefallt und Eisen und Aluminium im Filtrate vom Zinkniederschlag nach Verjagen des H_2S und Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd durch Ammoniak gefallt werden

Bei der Bestimmung des Cadmiums im Zinkstaub verfahrt man derart, daß man etwa 20 *g* in einem maßigen Uberschuß von Salzsaure, d h in etwa 80–100 cm^3 25%iger Saure, auflost und die filtrierte Lösung auf 1 *l* verdunnt 50 cm^3 dieser Lösung werden auf etwa 400 cm^3 verdunnt und durch Schwefelwasserstoff gefallt Der zinkhaltige Cadmiumsulfidniederschlag wird in einer abgemessenen Menge Salzsaure vom *spez. Gew* 1,125 aufgelost und die Losung so verdunnt, daß die oben angegebenen Konzentrationsverhaltnisse erreicht werden Das dann mit Schwefelwasserstoff ausgefallte Cadmiumsulfid ist zinkfrei und wird in oben beschriebener Weise in Cadmiumsulfat verwandelt und als solches gewogen

Zur Bestimmung des Cadmiums im Rohzink lost man 50–100 *g* Bohrspane in einer nicht ganz ausreichenden Menge verdunnter Schwefelsaure in der Warme auf, dekantiert die Losung, lost den Ruckstand, der alles Cadmium und Blei enthalt, in Salpetersaure und dampft zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsaure ein Das mit Wasser aufgenommene Bleisulfat wird abfiltriert und das Filtrat mit Salzsaure bis zur oben angegebenen Konzentration versetzt, zwecks Abscheidung des Cadmiums als Cadmiumsulfid mit Schwefelwasserstoff

Analyse des Cadmiummetalls 2 *g* des Metalls werden in 50 cm^3 10%iger Schwefelsaure unter Zusatz von etwas Salpetersaure gelost Nach der vollstandigen Losung wird abgedampft und der Ruckstand mit Wasser aufgenommen Das abgeschiedene Bleisulfat wird abfiltriert und ev Kupfer elektrolytisch bestimmt Die entkupferte Losung wird auf 400 cm^3 verdunnt, mit 40 cm^3 Salzsaure vom *spez Gew* 1,125 versetzt und das Cadmium durch Schwefelwasserstoff als *CdS* gefallt Das Filtrat wird eingedampft und das Zink mit dem Eisen durch Natriumcarbonat gefallt Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird vom Filter gelost, nach Veraschen des Filters gegluht und das Zinkoxyd gewogen Der gewogene Niederschlag wird zur Bestimmung des Eisens in Salzsaure gelost und nach Zusatz von Jodkalium das ausgeschiedene Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat bei 50–60° bestimmt ($J \times 0{,}4401 = Fe$, $J \times 0{,}6291 = Fe_2O_3$) Das so ermittelte Eisen wird als Fe_2O_3 von dem gewogenen Zinkoxyd in Abzug gebracht Das Eisen laßt sich auch durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen, wenn die Auflosung des Metalls mit Schwefelsaure ohne Zusatz von Salpetersaure erfolgt

Die elektrolytische Abscheidung des Cadmiums gelingt am besten, wenn Cadmiumsulfat in schwach schwefelsaurer Losung vorliegt Bei Anwendung einer Rotierelektrode ist die Abscheidung in 15–30′ beendet

Die elektrolytische Trennung des Cadmiums vom Zink beruht darauf, daß die Werte fur die Zersetzungsspannungen der Sulfatlosungen beider Metalle weit genug auseinander liegen ($CdSO_4$ 2,24 *V*, $ZnSO_4$ 2,54 *V*) Diese Trennung kann außerdem infolge der hohen Uberspannung des Wasserstoffs am Cadmium in ziemlich stark saurer Losung vorgenommen werden, wodurch es moglich wird, Cadmium selbst von verhaltnismaßig großen Mengen Zink zu trennen Eine Losung von 100 cm^3, die etwa 0,1 *g Cd* und 1% H_2SO_4 enthalt, wird mit einer Drahtnetzelektrode und einem Strom von nicht mehr als 2,6 *V* elektrolysiert (die Badspannung muß etwas großer sein als die Zersetzungsspannung, um den OHMschen Widerstand des Elektrolyten zu uberwinden) Die Fallung ist bei gewohnlicher Temperatur nach 6h beendet, kann aber durch Erwarmen beschleunigt werden CLASSEN (Analyse durch Elektrolyse **1908**, 248) gibt an, daß aus einer Losung, welche neben 0,2 *g Cd* 9 *g Zn* enthielt und durch zugefugte H_2SO_4 normal sauer gemacht war, das Cadmium mit einer Spannung von 2,6–2,88 *V* (0,22 *Amp*) uber Nacht quantitativ gefallt wurde

Auf den europäischen Märkten ist das Cadmium in Form von Stangen von 20–30 *cm* Länge und einem Durchmesser von 6–8 *mm* und in Blöcken bekannt. Das Handelscadmium enthält mindestens 99,5% Reinmetall, welcher Reinheitsgrad auch durch die amerikanischen Märkte angenommen worden ist. Das oberschlesische Cadmium enthält durchschnittlich 99,5–99,7% Reinmetall. Im Handelscadmium kommen als Verunreinigungen vor allem Zink, Blei und Eisen in Frage, seltener Kupfer, Zinn und Thallium. Im oberschlesischen Cadmium ist sehr häufig Thallium in Spuren nachzuweisen. Analysen von Handelscadmium der HOHENLOHE-Zinkhütten (I–V) sowie der Liebehoffnungshütte (VI–VII) haben ergeben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Eisen	0,0067	0,0260	0,0090	0,0218	0,0042	0,0328	0,0087%
Blei	0,1071	0,0408	0,0605	0,0923	0,0424	0,1034	0,0573%
Zink .	0,0088	0,0136	0,0341	0,0067	0,0402	0,0230	0,0543%

TH. FISCHER (*Lunge-Berl*) fand in 2 als „chemisch rein" bezogenen Proben *Cd.*

	I	II
Cu . .	. 0,004	0,006%
Fe	0,022	0,020%
Zn . .	. 0,011	0,017%

Da diese *Cd*-Sorten kupferhaltig und frei von Blei waren, entstammen sie wahrscheinlich einem elektrolytischen Prozesse. In einem durch fraktionierte Destillation hergestellten Cadmium „Kahlbaum" wurden von MYLIUS (*Chem. Ztrlbl.* **1912**, II, 2086) 0,06% Verunreinigungen (*Pb, Fe, Zn*) ermittelt. Cadmium unter 99,5% Reingehalt ist heute nicht mehr verkaufsfähig.

Verwendung. Cadmium findet zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen Verwendung. Es sind dies Legierungen von Blei, Zinn, Wismut und Cadmium, die teils als Lote, teils als automatische Verschlüsse für Feuerlöschapparate verwendet werden. Von diesen Legierungen sind zu nennen.

WOODsches Metall, *Schmelzp* etwa 70°, bestehend aus 12,5% *Cd*, 25% *Pb*, 12,5% *Sn*, 50% *Bi*
NEWTONsches Metall, *Schmelzp* etwa 70°, bestehend aus 10% *Cd*, 28% *Pb*, 17% *Sn*, 45% *Bi*
LIPOWITZsches Metall, *Schmelzp* etwa 55–60°, bestehend aus 10% *Cd*, 27% *Pb*, 13% *Sn*, 50% *Bi*

Mit diesen silberweißen und politurfähigen Legierungen ist es möglich, Zinn, Blei, Britanniametall, Neusilber, Eisen, Zink und Messing in heißem Wasser zu löten. Schnellot enthält außer 25% Blei und 50% Zinn noch 25% Cadmium und schmilzt bei 149°. Durch einen Zusatz von 8% Cadmium sinkt der *Schmelzp.* von Sickerlot (37% Blei und 63% Zinn) auf 136° und bei Zusatz von 25% Cadmium auf 132° (s. Lote und Legierungen, leichtschmelzbare), ferner dient es als Zusatz zu Neusilber (s. d.) und als Zusatz zu Magnesiumlegierungen (s. d.). Um größere Mengen von Cadmium auf den Markt werfen zu können, hat die ELECTRIC-ZINC CO. OF AUSTRALIA in Risdon Versuche über die Eigenschaften von *Pb-Cd-Zn*-Legierungen mit über 90% *Pb* ausführen lassen, die ergeben haben, daß sie für alle Lotzwecke geeignet sind. Das Lot gab zufriedenstellende Resultate mit Zink, Messing, Blei, Kupfer und galvanisiertem Eisen, bei der Temperatur des siedenden Wassers soll es wesentlich fester sein als eine 50+50 *Pb-Sn*-Legierung oder reines Zinn (Oberschl. Zeitschrift, **63**, 101 [1924]). Eine ausführliche Zusammenstellung von Cadmiumlegierungen auch für Juwelierzwecke und für Feinmechanik findet sich bei JENSCH (s. Literaturverzeichnis), bei P. SPEIER (*Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **55**, 581 [1907]) und bei A. KRUPP (l. c.), (s. auch Gold- und Silberlegierungen). W. R. INGALLS (l. c.) gibt an, daß die Legierungen des Cadmiums mit Zink und Blei dehnbar sind, mit Kupfer, Gold und Platin dagegen spröde. Die Gold-Silber- und Cadmium-Legierungen zu 5.1 1 und 9 2·1 und die Gold-Silber-Kupfer-Cadmium-Legierungen im Verhältnis von 746.114 97 43, in der Farbe grünlich, sind wiederum geschmeidig und sehr dehnbar (R. G. M. LIEBIG). Mit 2 Tl. Silber gibt das Cadmium nach A. KRUPP (l. c.) eine zähe Verbindung, während das umgekehrte Verhältnis zu einer sehr spröden Legierung führt. Auch als Lot für Aluminium ist Cadmium vorgeschlagen worden, ferner als Legierung mit Aluminium, mit

welcher in den Jahren 1895—1897 für militärische Zwecke Versuche gemacht wurden, wodurch der Preis des Cadmiums damals eine starke Steigerung erfuhr. Ferner findet eine Legierung von Blei und Zinn mit 20—22% Cadmium Verwendung für Klischees In der Zahnheilkunde findet das Cadmium in Form von Cadmiumamalgam (etwa 25% Cadmium und etwa 75% Quecksilber) als Zahnkitt, der bei frischer Bereitung plastisch ist, aber nach kurzer Zeit große Härte annimmt, Verwendung (s. auch Quecksilberlegierungen) Über Cadmiumamalgame vgl. auch A. KRUPP

A. GAWALOWSKI (Z. Österr. Apoth. **43**, 451) schlägt den Ersatz von Blei bei Zinnlegierungen durch Cadmium vor, um das gesundheitschädliche Blei auszuschalten Der Ersatz ist überall dort am Platze, wo sich keine giftigen Cadmiumsalze bilden können. Besonders infolge der Bemühungen der UDYLITE PROCESS CO., Detroit, hat die Verwendung von Cadmium für Galvanisierungszwecke namentlich in Amerika sehr zugenommen. Das sog. UDYLITE-Verfahren (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 436 [1928]) verwendet die schon lange bekannten cyankaliumhaltigen Cadmiumbader mit unlöslichen Anoden und Stromdichten von 2000 Amp/m^2. Mit Cadmiumanoden bildet sich bei höheren Stromdichten als 200 Amp/m^2 leicht ein Anodenfilm; doch läßt sich seine Bildung durch Temperaturerhöhung erschweren (*Chem.-Ztg.* **28**, 1209 [1904]; **29**, 79 [1905], **51**, 941 [1927]; **52**, 292 [1928], sowie Galvanotechnik) Als gute Eigenschaften des galvanischen Überzuges bei sämtlichen Arten von Eisenerzeugnissen werden folgende genannt: die sehr schwache und dichtanliegende Cadmiumschicht (in der Regel genügt ein Überzug von 20 bis 25 g Cd/m^2) schützt vollständig gegen Rost und ist eine gute Unterlage für weitere galvanische Behandlung des Materials mit anderen Metallen. In neuester Zeit empfehlen J. COURNOT und J. BARY (*Compt rend. Acad. Sciences* **185**, 773 [1927]) die Verwendung elektrolytischer Cadmiumniederschläge zum Schutze der Metalle und Legierungen gegen die Korrosion durch Meerwassernebel. In dieser Beziehung ist das Cadmium dem Nickel überlegen, da vernickelte Stücke meist porös zu sein pflegen, auch wenn sie unter den größten Vorsichtsmaßregeln behandelt wurden. Ebenso ist das Cadmium der elektrolytischen Verzinkung vorzuziehen. Bei gleichen Überzugsdicken hält die Cadmiumschicht etwa dreimal so lange wie die Zinkschicht. Das Cadmium besitzt aber zwei Nachteile, eine geringe Härte und den schnellen Verlust seines Glanzes. Ein doppelter Uberzug von Cadmium und Nickel zeigt, mit solchen von Kupfer und Nickel verglichen, eine wesentlich größere Widerstandsfähigkeit gegenüber der Oxydation durch Salzwassernebel Cadmium verbessert gleichzeitig die Nickelschicht in bezug auf Glanz und Feinheit des Niederschlages; um sicher gut zu haften, müssen solche Uberzuge entgast werden, da ihr hoher Wasserstoffgehalt sonst leicht ein Abrollen verursachen kann. Große Mengen von Cadmium werden auch in der Kabelfabrikation bei der Herstellung von telegraphischen und telephonischen Leitungen verbraucht dadurch, daß man das Kupfer mit 1% Cadmium legiert.

Cadmium wird ferner zur Herstellung von Normalelementen (WESTON-Elementen) zum Messen elektromotorischer Krafte verwendet Zu diesem Zweck muß das Handelscadmium von 99,8% *Cd* noch einer Reinigung unterzogen werden. Es geschieht dies durch Elektrolyse oder durch Sublimation im Vakuum, die schon bei 164° beginnt, oder durch Destillation im Wasserstoffstrom.

Ebenso wie Quecksilber läßt sich Cadmium zur Herstellung einer Cadmiumlampe verwenden Diese Lampe brennt mit 3—5 *Amp.* und 20—30 *V* bei 0,1 *mm* Druck (s. darüber J. STARK und R. KUCH, *Phys. Ztschr.* **6**, 438). Cadmium findet weiter Anwendung bei der Herstellung von Cadmiumverbindungen (s. d) und Cadmiumfarben (s d.).

Statistik. Als Hauptproduktionsgebiet des Cadmiums kam bis zum Weltkriege nur Oberschlesien in Frage, u zw. waren es dort folgende Zinkhutten, die Cadmium im Nebenbetriebe gewinnen Wilhelminenhutte, Paulshutte, Bernhardihutte (Bergwerksgesellschaft GEORG V. GIESCHES ERBEN), Liebehoffnungshutte (Graflich DONNERSMARCKsche Verwaltung), Silesia-Zinkhütten I, II, III

(SCHLESISCHE A.-G. FUR BERGBAU UND ZINKHUTTENBETRIEB, Lipine), HOHENLOHE-Zinkhutte (HOHENLOHE-WERKE A.-G.). Der Anteil Oberschlesiens an der Weltproduktion betrug uber 90%. Vor dem Weltkriege hat Oberschlesien jahrlich ungefahr 40 *t* Cadmium erzeugt. Wahrend des Krieges ist dann der Bedarf an Cadmium großer geworden, und die Produktion erreichte im Jahre 1918 das Maximum mit 106,8 *t*

In Belgien und Osterreich wurde Cadmium nur vorubergehend erzeugt.

Die Vereinigten Staaten, die im Jahre 1906 mit der Cadmiumerzeugung begonnen haben, haben im Jahre 1924 zum ersten Male Oberschlesien in bezug auf die Hohe der Produktion uberflugelt. Wahrend des Krieges, u. zw. im Jahre 1917, erreichten sie die hochste Ziffer der Cadmiumproduktion. In den Nachkriegsjahren trat das amerikanische Cadmium in Wettbewerb mit den europaischen Marken. Den Vereinigten Staaten entstand aber in Australien ein sehr starker Konkurrent, gegen den es sich im eigenen Lande nur durch einen starken Schutzzoll und durch bedeutende Hebung des Inlandsbedarfs schutzen konnte. So lagen in den Jahren 1922–1924 die Preise in Australien 40–50% unter den *Cd*-Preisen in den Vereinigten Staaten Nach *Ztschr Berg-, Hutten-Sal.* und nach Angaben des OBERSCHLESISCHEN BERG- UND HUTTENMANNISCHEN VEREINS war die oberschlesische Produktion vom Jahre 1853–1925 folgende

Jahr	Produktion *kg*	Preis pro *kg* M	Jahr	Produktion *kg*	Preis pro *kg* M	Jahr	Produktion *kg*	Preis pro *kg* M
1853	60	15,65	1900	13 533	6,43	1917	58 147	14,85
1857	17	9,50	1905	24 568	6,02	1918	106 840	13,94
1860	100	12,00	1910	41 057	4,02	1919	38 735	Inflation
1868	5	9,60	1911	42 575	5,26	1920	20 852	"
1871	710	29,66	1912	42 755	5,60	1921	21 546	"
1875	1920	16,69	1913	38 575	6,60	1922	24 777	"
1880	3327	9,09	1914	39 173	6,51	1923	24 691	"
1885	3190	7,86	1915	37 275	6,37	1924	10 258	5,61 zl
1890	4158	3,51	1916	57 761	10,61	1925	3 555	7,03 "
1895	6847	5,55						

Die Produktion der drei größten Produzenten der Welt betrug in *t*

Jahr	Oberschlesien	Vereinigte Staaten	Australien	Summe	Jahr	Oberschlesien	Vereinigte Staaten	Australien	Summe
1910	41	2	–	43	1919	39	45	–	84
1911	42	12	–	54	1920	21	58	–	79
1912	43	23	–	66	1921	21	31	–	52
1913	38	25	–	63	1922	28	60	36	124
1914	39	41	–	80	1923	41	83	125	249
1915	37	41	–	78	1924	19	58	162	239
1916	58	61	–	119	1925	3	228	170	401
1917	78	94	–	172	1926	–	–	320[1]	–
1918	107	57	—	164					

Wahrend Oberschlesien 1910 noch 95,1% der Weltproduktion erzeugte, liefert es heute nur noch 8% derselben Das Maximum der Vereinigten Staaten lag im Jahre 1920 mit 74% der Weltproduktion.

Die nach dem Kriege durch die „ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA" in Ristan, Tasmanien, erbaute Cadmiumfabrik entwickelte in so raschem Tempo ihre Produktion, daß Australien im Jahre 1923 in bezug auf Cadmiumproduktion an die erste Stelle der Welt getreten ist

Die Preise fur das Cadmium sind im großen und ganzen mit steigender Produktion gefallen Der niedrigste Preisstand vor dem Kriege war im Jahre 1890 mit 3,51 M, der hochste Preis im Jahre 1897 mit 11,60 M fur oberschlesisches Cadmium Die letzten Jahre zeigen infolge der stark gewachsenen Produktion ein starkes Fallen des Preises, der fur Oberschlesien zeitweise erheblich unter den niedrigsten Preis aus der Zeit vor dem Kriege gesunken ist

Preise fur Cadmium fur 1 *lb* = 453 69 in Schilling

1919	7 sh 2 d	1922	5 sh 8 d	1925	1 sh 9 d
1920	6 " 6 "	1923	4 " 7 "	1926	1 " 9 "
1921	6 " 1 "	1924	2 " 2 "	1927	1 " 11 "

Literatur: N F BUDGEN, Cadmium, its metallurgy, properties and uses Ch Griffin, London 1924 – JANUSZ DEBICKI, Kadm Warszawa 1927 – GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie 8 Aufl Cadmium 1925 – E JENSCH, Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung *Chem Vortrage*, Bd III, H 6 Stuttgart 1898 – W R INGALLS, The metallurgy of zink and cadmium New York und London 1903 – B. NEUMANN, Die Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung Halle a. S 1904 – P SPEIER, Uber das metallische Cadmium *Osterr Ztschr Berg-Hutten* **55**, 581, 1907 – C SCHNABEL, Handbuch der Metallhuttenkunde Berlin 1904 – R G M LIEBIG, Zink und Cadmium Leipzig 1913 – A KRUPP, Die Legierungen Wien und Leipzig 1909, Verwendung von Cadmium in der Metalltechnik. Metallborse **17**, 2806, **18**, 35

R Hoffmann (E. Schuchardt†)

---

[1] Produktion der Zink-Elektrolyse Risdon der ELECTROLYTIC ZINC CO. OF AUSTRALIA (*Chem.-Ztg* **1928**, 17)

Cadmiumfarben. Die wichtigste Cadmiumfarbe ist das Cadmiumgelb, Jaune de Cadmium, Cadmium yellow, Schwefelcadmium, *CdS*. Von STROMEYER (SCHWEIGGERS Journ. **22**, 372 [1818]) entdeckt, findet es sich in krystallisierter Form als Mineral unter dem Namen Greenockit. Die Verbindung kommt in einer ganzen Anzahl von Farbabstufungen in den Handel, von hellgelb über citronengelb bis orangerot, die zum Teil direkt, zum Teil durch Mischen verschiedener Sorten hergestellt werden. Uber die Ursache der Farbunterschiede herrscht trotz zahlreicher Untersuchungen noch keine Einstimmigkeit. Sicher ist, daß alle beobachteten Modifikationen des Pigments die Zusammensetzung *CdS* haben (BUCHNER, *Chem.-Ztg.* **11**, 1087, 1107 [1888]; v KLOBULOW, *Journ. prakt. Chem.* [2] **39**, 414 [1889]). Nach ALLEN und GRENSHAW (*Amer. Journ. Science* (*Silliman*) [4] **34**, 341 [1912]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **79**, 154 [1913]) hängen die verschiedenen Farbnuancen in erster Linie von der amorphen oder krystallinischen Beschaffenheit und von dem Verteilungszustand ab, in geringerem Grade von Form und Natur der Oberfläche. Die verschiedenen Dichteangaben sind nach diesen Forschern auf wechselnde Beimengungen von krystallisiertem Sulfid oder auf okkludierte Salze zurückzuführen (vgl. auch EGERTON und RALEIGH, *Journ. Chem. Soc. London* **123**, 3019 [1923]). Beim Erhitzen wird Cadmiumsulfid erst braun, dann carminrot; bei etwa 980° sublimiert es unzersetzt (W. BILTZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **59**, 278 [1908]). Unter 100 *Atm.* Druck im Stickstoffstrom erhitzt, schmilzt es bei etwa 1750° unzersetzt (TIEDE und SCHLEEDE, *B.* **53**, 1717 [1920]). In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich frisch dargestelltes Sulfid teilweise unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Geglühtes Sulfid wird schwerer angegriffen, aber beim Kochen mit *konz.* Salzsäure oder Salpetersäure vollständig gelöst. Von Alkalien und Natriumsulfidlösung wird Cadmiumsulfid nicht aufgenommen, von Ammonsulfidlösung, wenn frisch gefällt, in geringer Menge (bis 2 *g* je 1 *l* in der Hitze). Cadmiumsulfid kann auch in kolloidaler Lösung erhalten werden (PROST, *Bull. Soc. chim. Belg.* [3] **14**, 312 [1887]). Die Lösung ist homogen, klar, goldgelb, im durchfallenden Licht etwas fluorescierend (s. auch VANINO und HARTL, *B.* **37**, 3622 [1904]; HABER, *B.* **55**, 1730 [1922]).

Die Herstellung der verschiedenen Cadmiumgelbsorten erfordert große Erfahrung. Alle Nuancen kann man auf nassem Wege herstellen, einige — u. zw nur die dunkleren — auch auf trockenem Im letzten Falle geht man vom Cadmiumcarbonat (s d bei Cadmiumverbindungen) aus Man glüht es in feingepulvertem Zustande, mit der Halfte seines Gewichtes Schwefelblumen innig gemischt, in einem hessischen Tiegel gut durch Am besten trägt man das Gemisch nach und nach in den Tiegel ein Wenn die Farbe nicht lebhaft genug ausgefallen ist, kann man das Gluhen unter erneutem Zusatz von Schwefel wiederholen Nach dem Erkalten wird das Produkt gepulvert

Leitet man in eine 10%ige Losung von Cadmiumsulfat oder -chlorid (s. Cadmiumverbindungen) nur so lange Schwefelwasserstoff ein, daß noch die Halfte des Metalls in Losung bleibt, so entsteht ein citronengelbes Sulfid („Jaune serin“). Man muß hierbei darauf achten, daß der Schwefelwasserstoff nicht unnötig lange mit dem gefallten Produkt in Beruhrung bleibt Setzt man das Einleiten des Gases weiter fort, u zw unter Erwarmen und stetem Ruhren, so entsteht dunkelgelbes Sulfid („Jaune foncé“) Orangefarbenes Sulfid („Jaune orangé“) gewinnt man schließlich, wenn man eine fast kochende 2%ige Losung von Cadmiumchlorid, die mit etwas verdunnter Salzsaure angesauert ist, unter fortwährendem Rühren mit Schwefelwasserstoff behandelt Es scheint, daß die Fallung umso roter wird, je dichter und dicker sich das neu ausfallende Sulfid an schon vorhandene Partikel anlegt (Th. NIEDERLANDER, *Chem.-Ztg.* **16**, 1505 [1893])

Da das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff in hohem Grade unangenehm ist, nimmt man im großen die Fällung gewohnlich mit Natrium- oder Ammoniumsulfid

vor. Ein citronengelbes Produkt entsteht z. B, wenn man eine Lösung von 453 *g* Cadmiumsulfat in 18 *l* Wasser mit 5,7 *l* handelsüblicher Schwefelammonlosung oder einer entsprechenden Menge Natriumsulfidlösung fallt. Leider enthält das gelbe, so gewonnene Cadmiumsulfid immer freien Schwefel, der einerseits die Intensitat der Färbung herabsetzt, andererseits auch die Farbe unbestandig macht, indem er durch Oxydation in Schwefelsäure übergeht. Auch ein orangefarbenes Produkt kann man durch Fällung einer angesauerten Cadmiumsalzlosung mit Schwefelammon erzielen. Alle auf nassem Wege dargestellten Praparate, besonders aber die mit Ammon- oder Natriumsulfid erhaltenen, müssen sorgfaltig ausgewaschen werden, weil etwa anhaftendes Alkalisulfid ihre Haltbarkeit beeinträchtigt Das Trocknen soll bei niederer Temperatur, keinesfalls über 90°, erfolgen, das der helleren Nuancen sogar nur bei höchstens 35°.

In französischen Fabriken sind teilweise andere Verfahren zur Herstellung der Cadmiumsulfide in Gebrauch. Man geht z B. vom Cadmiumoxalat (s. Cadmiumverbindungen) aus, das man aus 39 *kg* Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 + 4\,H_2O$, gewonnen hat Man löst 28,365 *kg* Natriumsulfid in etwa 100 *l* Wasser, vermischt mit einer Lösung von 13,5 *kg* Salmiak in 50 *l* Wasser, gibt Eis zu und trägt in die erhaltene Ammonsulfidlösung das feuchte Oxalat unter stetem Rühren ein. Das so dargestellte, gut ausgewaschene Sulfid enthält keinen freien Schwefel. Es hat im Handel die No. 0. Gelb No. 1 erhält man auf gleiche Weise, aber bei 15° arbeitend, Gelb No. 2 bei 25°, Gelb No. 3 („Jaune moyen"), indem man das Oxalat auf 40—45° erwärmt und in die kalte Ammonsulfidlosung einträgt. Erhitzt man Cadmiumcarbonat, gewonnen aus 39 *kg* Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 + 4\,H_2O$, mit 25—30 *l* Wasser auf 75—80° und läßt eine ebenso warme Lösung von 28,365 *kg* Natriumsulfid in 100 *l* Wasser zufließen, dekantiert nach dem Absitzen sofort und wäscht gut aus, so entsteht das Gelb No. 4 („Jaune foncé"), während sich bei Siedetemperatur ceteris paribus Gelb No. 5 („Jaune orangé") bildet Gelb No. 6 von roter Farbung erhält man, wenn man die Natriumsulfidlosung zum Kochen bringt und das in siedendem Wasser erhitzte Cadmiumcarbonat einträgt, ohne das Kochen zu unterbrechen. Die drei letzten Sorten kann man bei 45—50° trocknen.

Die vielen Handelssorten, 20—25 an der Zahl, werden samtlich durch Mischen der direkten Fällungsprodukte dargestellt. Die gelben Sorten sind umso klarer, je spezifisch leichter sie sind. Die durch Fällung von Cadmiumsulfatlosung mit Natriumsulfid erhaltenen Farben sind an Schonheit nicht mit den Handelsprodukten vergleichbar.

Da das Cadmiumgelb eine teure Farbe darstellt, so wird es vielfach verfalscht, so mit Zinkoxyd, Zinkcarbonat, Zinksulfid, mit Zink-, Strontium-, Bleichromat, mit Auripigment, Musivgold u. s. w. Kunstlerfarben in Tuben konnen bis 80% Fremdkorper enthalten.

Alle Cadmiumgelbsorten besitzen außerst brillante, leuchtende Färbungen, sind sehr deckend und deshalb stark farbend, gut lichtecht und, falls sie nicht mit anderen chemisch auf sie wirkenden Farben gemischt sind, fast absolut unempfindlich. Die helleren Sorten verblassen allmählich etwas am Licht. Des hohen Preises wegen kann Cadmiumgelb trotz seiner guten Eigenschaften im allgemeinen nur in der Kunstmalerei, im Stein- und Kunstdruck sowie zum Farben von Kautschuk Verwendung finden In der Glasfabrikation erzielt man mit Schwefelcadmium gelbe Farbungen, die purpurrote Anlauffarben zeigen (E. Grieshammer, *Sprechsaal* **43**, 153, 165) In der Glastechnik dient es ferner als Farbungs- und Trubungsmittel zur Erzeugung eines tiefen gelben Tones

Außer reinem Cadmiumsulfid wird eine ganze Anzahl Mischfarben in den Handel gebracht, namentlich in den Vereinigten Staaten. Cadmiumlithopone stellt man durch Fallung von Cadmiumsulfatlosung mit Bariumsulfid dar (Webster, *Chem. metallurg Engin.* **1921**, 373). Eine auf trockenem Wege hergestellte Mischung

von Cadmiumsulfid und Blanc fixe ist nicht annähernd so glänzend. Die Farbe kann zum halben Preise des reinen Cadmiumsulfids geliefert werden. Sie ist gegen Kalk und Alkalien unempfindlich. Mischungen von Cadmiumsulfid und Zinksulfid, durch gemeinsame Fällung gewonnen, sind blaßgelb, wohlfeil, aber meist wenig beständig. Mischungen von Cadmiumsulfid mit Ultramarin oder Berlinerblau geben ein schönes Grün (Cadmiumgrün), das aber nicht mit Kupferfarben gemischt werden darf. Eine Mischung mit Bleiweiß ist das Jaune brillant.

Cadmiumfarben, die außer Schwefel auch Selen enthalten, werden seit 1907 in Deutschland (*de Haen*) und neuerdings auch in England und den Vereinigten Staaten fabriziert. Eine Emailfarbe, Cadmiumrot oder Feuerrot (SUGIE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **24**, 252 [1922]), entsteht durch Erhitzen von 80—90 Tl. Cadmiumsulfid mit 10—20 Tl. Selen im Muffelofen auf 700°. Die Nuance schwankt von rotorange bis blaulichrot. Die Farbe dient zum Überfangen von farblosem Glase („Kaiserrot") und zur Erzeugung vielfarbiger Kunstgläser.

Neuerdings werden von der *I G.* Cadmiumrote in den Handel gebracht, deren Farbe Nuancen von Orange, reinem Rot und Dunkelblaurot umfaßt. Man erhält die Pigmente, indem man eine Cadmiumsalzlösung mit einem Gemisch von Bariumsulfid und -selenid fällt und die Niederschläge glüht (*Bayer, D. R. P.* 337 992). Dunkelblaurot wird der Farbton, wenn der Gehalt an *CdSe* 120—95 Tl., rot, wenn er 95—60 Tl., und orange, wenn er weniger als 60 Tl. auf 100 Tl. *CdS* beträgt. Träger des Farbtons ist das Cadmiumselenid, das in hochdisperser Verteilung auf dem Cadmiumsulfid niedergeschlagen ist. Die Farben sind außerordentlich lichtecht (A. EIBNER, *Farben-Ztg.* **13**, 1552 [1908]; **32**, 2308 [1927]; *Farbe und Lack* **1927**, 100, 181.

Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie 8 Aufl. bearbeitet von R J MEYER Berlin-Leipzig 1925 — FR ROSE, Die Mineralfarben. Leipzig 1916. — G ZERR und R RUBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. Berlin 1922 — F. BUDGEN, *Metallbörse* **17**, 821, 877 [1927]. — HUTIN, Rev prod chim **28**, 253 [1925] — SAUVAGEOT, ebenda **28**, 297 [1925]. — *Chem. Trade Journ* **80**, 59 [1927] *G. Cohn*

Cadmiumverbindungen. Cadmiumsalze sind farblos oder weiß, wasserloslich, roten blaues Lackmuspapier, schmecken widrig metallisch und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist Zink fällt metallisches Cadmium in Dendriten aus. Schwefelwasserstoff und Alkalisulfhydrate fallen Schwefelcadmium, das anfangs citronengelb, später pomeranzengelb erscheint und im Überschuß der Sulfhydrate unlöslich ist, Alkalihydroxyde weißes Cadmiumhydroxyd, unloslich im Uberschuß der Reagenzien, sehr leicht löslich in etwas Ammoniak. Alkalicarbonate geben einen Niederschlag von Cadmiumcarbonat, Oxalsäure einen solchen von Cadmiumoxalat, leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium einen solchen von Cadmiumcyanid, leicht löslich in überschüssiger Cyankaliumlosung Ferrocyankalium gibt eine weiße, Ferricyankalium eine gelbe Fallung. In Wasser unlösliche Cadmiumsalze werden von Schwefel-, Salz- und Salpetersaure sowie von Ammoniumsulfat, -nitrat und -chloridlosungen aufgenommen.

Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion von Natriumhydroxyd auf Cadmiumsalze beträgt 1 50 000, von Soda 1 20 000, von Ferrocyankalium 1 10 000, von Natriumsulfid 1 250 000 (B NEUMANN, *Chem.-Ztg.* **20**, 763 [1896]) Der Nachweis von Cadmiumverbindungen geschieht durch die angegebenen Reaktionen. Cadmiumverbindungen geben ferner einen regenbogenfarbigen Beschlag, wenn man sie mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt Zur quantitativen Bestimmung fallt man das Metall als Carbonat oder Sulfid und bringt es als Oxyd, Sulfid oder Sulfat zur Wagung, kann es aber auch als solches elektrolytisch abscheiden (vgl. *Lunge-Berl* **2**, 69, 71, 485)

Cadmium ähnelt in seinen physiologischen Eigenschaften dem Zink und dem Quecksilber. Es wirkt vorwiegend lähmend auf das Zentralnervensystem und beeinflußt zuletzt das Muskelsystem. Die Cadmiumsalze sind giftig. Unter die Haut oder in den Magen gebracht, verursachen sie Entzündungen der Schleimhäute

des Magens und der Eingeweide. Die toxische Dosis bei subcutaner Injektion liegt unter 0,3 *g*. Als Gegengift wird Albumin in Gegenwart von Alkalicarbonat gegeben. Cadmiumsulfat besitzt antiseptische Eigenschaften, ferner wird es äußerlich als Augenheilmittel, ähnlich dem Zinksulfat, verwendet.

Die Cadmiumsalze sind zuerst von STROMEYER (SCHWEIGGERS Journ. **22**, 370 [1818]) genauer untersucht worden

Cadmiumacetat s Essigsäure.

Cadmiumbromid, $CdBr_2$, aus seinen Komponenten bei Rotglut oder durch Kochen mit Wasser erhalten (BERTHELOT, *Ann. Chim.* [2] **44**, 378 [1830]), schmilzt bei 585° und sublimiert beim Erhitzen in weißen, perlglänzenden Blättchen. *Kp* 863°; D_4^{25} 5,196 Die Verbindung löst sich klar und farblos in Aceton. Von Wasserstoff wird sie bei Rotglut reduziert. Sie bildet ein Mono- und ein Tetrahydrat. Letzteres krystallisiert in langen weißen Nadeln, die bei 100° 2 *Mol* Wasser, den Rest bei hoherer Temperatur verlieren. Loslichkeit in Wasser s. ETARD, Ann. Chim. Phys [4] **2**, 541 [1894]. Das Salz wird in der Photographie verwendet.

Cadmiumcarbonat, $CdCO_3$. Amorpher, weißer Niederschlag. Man versetzt eine 10%ige Cadmiumnitratlösung, enthaltend 30 *kg* wasserfreies Salz = 39 *kg* $Cd(NO_3)_2 +$ $+ 4 H_2O$, mit 13,445 *kg* SOLVAY-Soda, gelost in 60—80 *l* Wasser, in der Kälte und wäscht den Niederschlag gut aus (vgl. PROCTOR, Met. Ind. New York **18**, 13 [1920]). Er wird in noch feuchtem Zustande auf Cadmiumgelb verarbeitet.

Cadmiumchlorid, $CdCl_2$, bildet eine durchsichtige, metallisch glänzende Masse, die beim Erhitzen in durchsichtigen Blattchen sublimiert und an der Luft zu einem weißen Pulver zerfällt. *Schmelzp* 566—570°, *Kp* 964°; D_4^{25} 4,047. 1 Tl löst sich bei 20° in 0,71 Tl. Wasser, bei 80° in 0,70 Tl., bei 100° in 0,67 Tl. (vgl. ETARD, Ann. Chim Phys. [7] **2**, 536 [1894]). Die Lösungen sind stark dissoziiert. Er wird ferner von Methyl- und Athylalkohol, Essigäther und Aceton aufgenommen. Es bildet Hydrate mit 1, 2, 4 und 5 *Mol.* Wasser. Das Monohydrat krystallisiert in langen Nadeln, das Tetrahydrat in großen Prismen. Das Cadmiumchlorid des Handels ist stets zinkhaltig

Cadmiumjodid, CdJ_2, durch Einwirkung von Jod auf das Metall bei Gegenwart von Wasser erhalten, krystallisiert in glänzenden, hexagonalen Tafeln vom *Schmelzp* 404°; *Kp* 708—719°; $D_4^{13,5}$ 5,9738. Bei 0° lösen sich 44,39 Tl., bei 100° 56,08 Tl. in 100 Tl Wasser. Das Salz ist im Dampfzustande partiell dissoziiert Es wird in der Photographie verwendet.

Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 + 4 H_2O$, krystallisiert in strahlig vereinigten, zerfließlichen Säulen und Nadeln *Schmelzp.* 59,5°, *Kp* 132°, D_4^{20} 2,460 Es existieren auch Hydrate mit 2 und mit 9 *Mol* Wasser Zur Darstellung gibt man zu 25 *kg* Cadmiummetall und 100 *l* Wasser allmählich 53 *kg* Salpetersäure von 36° *Bé* (= 28 *kg* HNO_3). Die erhaltene Lösung wird mit uberschussigem Metall behandelt, um vorhandenes Blei und Kupfer auszufällen Sie dient zur Herstellung anderer Cadmiumsalze (SAUVAGEOT, Rev. Prod Chim **28**, 399 [1925])

Gehalt an $Cd(NO_3)_2$ in 100 Tl Losung	$D_{17,5}$	° Be	Gehalt an $Cd(NO_3)_2$ in 100 Tl Losung	$D_{17,5}$	° Bé
5	1,0528	7,5	30	1,3566	38
10	1,0978	12,5	35	1,4372	44
15	1,1516	19	40	1,5372	50
20	1,2134	26	45	1,6474	56,5
25	1,2842	32	50	1,7608	62,5

(Vgl FRANZ, *Journ prakt Chem.* [2] **5**, 293 [1872]; GROTRIAN, WIEDEMANNS Ann **18**, 191 [1883], WERSHOVEN, *Ztschr physikal. Chem.* **5**, 493 [1890], SAUVAGEOT, a a O).

Cadmiumoxalat, $CdC_2O_4 + 3 H_2O$ Weißer krystallinischer Niederschlag, loslich in 13 000 Tl kaltem und 11 000 Tl. siedendem Wasser. Anwesenheit von Ammoniak und Ammoniumsalzen erhoht die Loslichkeit beträchtlich. Leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkohol und Ather. Zur Darstellung fallt man eine

10%ige Cadmiumnitratlösung, enthaltend 30 *kg* wasserfreies Salz = 39 *kg* $Cd(NO_3)_2 + 4 H_2O$, mit einer 10%igen Lösung von 20,26 *kg* Ammoniumoxalat $(NH_4)_2C_2O_4 + 2 H_2O$. Den Niederschlag läßt man absitzen und wäscht ihn 3–4mal durch Dekantieren mit Wasser (PARTRIDGE, *Amer. Journ Science (Silliman)* [3] **40**, 379 [1890]). Cadmiumoxalat dient zur Herstellung bestimmter Cadmiumgelbsorten

Cadmiumoxyd, *CdO*, kommt als Mineral in regulären Oktaedern vor. Es ist von braunroter, braungelber oder dunkelbrauner Farbe. Unschmelzbar, verflüchtigt sich von 700° ab wenig, bei 1000° völlig (DOELTZ und GRAUMANN, *Metallurgie* **3**, 372) Bei letzterer Temperatur dissoziiert es im Vakuum in Sauerstoff und Metall, das sich als Spiegel abscheidet (F. DAMM und F. KRAFFT, *B.* **40**, 4775 [1907]; A. COLSON, *Compt. rend. Acad Sciences* **129**, 825 [1899]). Durch Kohle wird das Oxyd schon bei 700° deutlich reduziert, sehr leicht und glatt durch Wasserstoff bei 270–300° (F. GLASER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **36**, 15 [1903]), ferner durch Kohlenoxyd. Im letzteren Falle entsteht zunächst Cadmiumsuboxyd und dann erst Metall (FR. BRISLEE, *Proceed. Chem. Soc.* **23**, 286 [1907]). Die Bildung von Cadmiumsuboxyden (Cd_4O und Cd_2O) geht sehr wahrscheinlich auch in der Muffel vor sich, da die Rückstände, wenn keine sonstigen färbenden Bestandteile vorhanden sind, genau wie die Suboxyde grün gefärbt sind. Die Reduktionstemperatur des Cadmiumoxyds für Kohle und Kohlenoxyd liegt etwa 300–400° unter der des Zinks. Dieses Verhalten ermöglicht die hüttenmännische Trennung beider Metalle (s. Cadmium, Bd. II, 721). Im Chlorstrom erhitzt, geht Cadmiumoxyd in Cadmiumchlorid über. Das Oxyd wird durch Verbrennung des Metalls an der Luft oder durch Glühen seines Nitrats, Carbonats oder Hydroxyds meist amorph erhalten. Glüht man es im Sauerstoffstrom, so geht es in dunkelrote kubische Krystalle über.

Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, ist ein weißes amorphes Pulver. D_{15} 4,79. Es ist leicht löslich in Säuren und Salmiaklösung. Es entsteht, wenn man Cadmiumoxyd mit verdünnter Kalilauge behandelt, oder wenn man Cadmiumsalze mit Alkalien fällt. Aus Ammoniaklösung scheidet es sich krystallinisch ab. Oxyd und Hydroxyd dienen für die Herstellung von galvanischen Überzügen von Cadmium auf Eisen (s. Galvanotechnik).

Cadmiumsulfat, $CdSO_4$, bildet orthorhombische, abgeplattete Prismen, welche luftbeständig sind und Rotglut vertragen D^{15} 4,72 Die Verbindung wird von Wasserstoff bei Rotglut zu Cadmiumsulfid reduziert. Das übliche Salz krystallisiert monoklin mit 8/3 *Mol* Krystallwasser. Es ist luftbeständig, verwittert aber, wenn es Verunreinigungen enthält, wie namentlich bei Abscheidung aus saurer Lösung. D^{25} 3,087; spezifische Wärme bei 17° 0,2225. Die gesättigte Lösung enthält bei 0° 43,01%, bei 15° 43,20%, bei 74,5° 46,7% (Maximum), bei 100° 37,8% wasserfreies Salz. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Cadmiumsulfat Doppelsalze, die mit den entsprechenden des Zinks und des Magnesiums isomorph sind Zur Darstellung des Sulfats löst man Cadmium in verdünnter Schwefelsäure, läßt die Lösung längere Zeit mit überschüssigem Metall stehen, um etwa vorhandenes Blei, Kupfer und Eisen auszufällen und dampft sie dann ein. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in großen harten und farblosen Krystallen aus Es wird zur Herstellung von Cadmiumgelb gebraucht Cadmiumsulfat liefert ferner Hydrate mit 1 und 7 *Mol* Krystallwasser

Cadmiumsulfid s. Cadmiumgelb unter Cadmiumfarben

Cadmiumwolframat $CdWO_4$ findet Verwendung für Fluorescenzschirme in der Röntgentechnik (*Chem Ind.* **48**, 756 [1925]).

Schließlich sei erwähnt, daß in der Porzellanfabrikation zur Erzeugung von Lüstern Cadmiumresinat verwendet wird, das durch Fällen von Cadmiumlösungen mit Harzseifen gewonnen wird. Bei vorsichtigem Brennen gibt es einen festhaftenden schönen, rötlichgelben Überzug, der in vielen Fällen das Gold ersetzen kann.

Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie 8 Aufl, bearbeitet von R J MEYER, Berlin-Leipzig 1925

G Cohn

Cadogel (CHINOIN-A. G., Wien), reizloses Teerpraparat, hergestellt durch fraktionierte Destillation von Oleum cadinum. Helle, bräunliche Flüssigkeit, die in 10%igen, 33%igen und 66%igen Salben im Handel ist; bei juckenden Hautentzündungen. *Dohrn*

Caesium, *Cs*, Atomgewicht 132,81, einwertig wie alle Alkalimetalle, ist ein silberweißes Metall, das in kleinen glänzenden Krystallen erhalten werden kann. Seine Harte beträgt in der Skala von RYDBERG 0,2; *Schmelzp.* 26,5°; *Kp* 670°; D^{20} 1,84; spezifische Wärme zwischen 0° und 26° 0,04817. Die elektrische Leitfähigkeit ist 5,17 bei 0° (gegen 39,0 des Aluminiums) Es reagiert auf das heftigste mit Luft und Wasser, entflammt selbst in absolut trockenem Sauerstoff und zersetzt Wasser, indem es mit rotvioletter Flamme verbrennt

Caesium ist das elektropositivste aller bekannten Elemente Es zeigt starke Ionisierungstendenz, mit der die große Loslichkeit seiner Salze im Einklang steht In seinem Verhalten steht es dem Kalium und Rubidium nahe; so nimmt es auch, wie diese, leicht Kohlenstoff auf. Die Salze der 3 Elemente sind isomorph und gleichen sich bis auf Flammenfarbung, Spektrum und manchmal abweichende Loslichkeit. Besonders charakteristisch für Caesium ist seine Fahigkeit, in salzsaurer Losung mit vielen Halogenverbindungen, namentlich Antimon- und Zinnchlorid, schwer losliche Fallungen zu geben. Verbindungen des Caesiums vermogen im Gegensatz zu denen des Kaliums die Vegetation nicht zu unterhalten und wirken auf Pflanzen als Gift

Caesium war das erste Metall, das R BUNSEN durch Spektralanalyse entdeckte, u. zw. 1860 in den Mutterlaugen der Dürkheimer Solquellen (R. BUNSEN und KIRCHHOFF, *Poggendorf Ann.* **113**, 342 [1861]; **119**, 1 [1863], *A.* **122**, 347 [1862], **125**, 367 [1863]). Den Namen erhielt es von seinen zwei charakteristischen blauen Spektrallinien (caesius = himmelblau). In der Natur findet es sich, jedoch nur in salzartigen Verbindungen, in Gesteinen und Wässern, in geringer Menge, aber weit verbreitet als Begleiter der übrigen Alkalimetalle Stark caesiumhaltig (32% *Cs*) ist nur der auf Elba sehr selten vorkommende Pollux, ein Aluminium-Caesiumsilicat, der sich in geringerer Qualität auch in Amerika findet (F. PISANI, *Compt. rend. Acad Sciences* **58**, 714 [1864]).

Zur Darstellung von Caesiumverbindungen löst man den feingepulverten Pollux durch Kochen mit Flußsäure auf, fallt die Antimonchloriddoppelverbindung aus und zerlegt sie mit Ammoniak Aus dem Filtrat gewinnt man durch zweckmäßige Verarbeitung Caesiumnitrat. Zur Trennung von den übrigen Alkalimetallsalzen eignen sich besonders die Alaune (s *Journ. Amer. chem. Soc.* **36**, 2082 [1914]). Caesiumalaun ist schwerer loslich als Rubidium- und Kaliumalaun, Caesiumcarbonat ist in Alkohol leicht loslich, Rubidiumcarbonat schwer.

Caesiummetall wurde zuerst durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Caesium- und Bariumcyanid erhalten HACKSPILL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **141**, 106 [1905]) hat es durch Einwirkung von metallischem Calcium auf Caesiumchlorid hergestellt; auch durch *Fe* soll es sich nach HACKSPILL (*Compt rend. Acad. Sciences* **183**, 388 [1926]) aus dem Sulfat und Chlorid bei verhaltnismaßig niedriger Temperatur (schon vor dem *Schmelzp.*) abscheiden lassen Nach SMITH und BENNETT (*Journ. Amer. chem. Soc.* **31**, 799 [1909]) laßt sich hochprozentiges reines Amalgam durch Elektrolyse sehr *konz.* reiner Salzlosungen mit *Hg*-Kathode bei 50–70° erhalten und aus diesen nach EWAN (*Canad. P.* 256471/2) in flussigem NH_3 das reine Metall abscheiden (nach Verdunsten des Losungsmittels) Die Herstellung mittels der Azide (*Ztschr. anorgan allg. Chem.* **152**, 52 [1926] und **160**, 128 [1927]) hat z. Z nur wissenschaftlichen Wert.

Sonst gewinnt man es entweder durch Elektrolyse aus dem schmelzflüssigen Chlorid oder aus dem Hydroxyd oder besser Carbonat durch Reduktion mit Magnesium (H. ERDMANN und A. E MENKE, *Journ. Amer. chem. Soc* **21**, 259 [1899]; E. GRAEFE und M. ECKHARDT, *Ztschr anorgan. Chem.* **22**, 158 [1899]). Das sorgfältigst getrocknete Gemenge der Materialien wird im Wasserstoffstrom in einem eisernen Rohr erhitzt. Das Metall wird in heftiger Reaktion frei und destilliert in eine mit flüssigem Paraffin gefüllte Vorlage über. Die Ausbeute ist quantitativ.

Caesiumbromid, *CsBr*, bildet kubische Krystalle D_4^{20} 4,380

Caesiumcarbonat, Cs_2CO_3, durch Gluhen des Nitrats mit Oxalsaure erhalten, ist eine sandige, stark hygroskopische Masse, die sich in Wasser unter starker Warmeentwicklung mit alkalischer Reaktion lost Alkohol lost bei 19⁰ 11,1 *g*, bei seinem *Kp* 20,1 *g* in 100 Tl. Es nimmt auch Krystallwasser auf.

Caesiumchlorid, *CsCl*, bildet kleine Wurfel *Schmelzp* 631°, D_4^{20} 3,972 Es ist auch in wasseriger Losung etwas fluchtig. Bei 0° losen sich 161,4 *g*, bei 119,4° 290 *g* in 100 *g* Wasser

Caesiumhydroxyd, *CsOH*, die starkste bekannte Base, aus dem Sulfat mit Bariumhydroxyd oder dem Metall durch Einwirkung von Wasser dargestellt, ist auch in Alkohol leicht löslich.

Caesiumjodid, *CsJ*, weiße kubische Krystalle, *Schmelzp* 621°, D^{35} 4,510 100 Tl. Wasser losen bei 0° 44 Tl.

Caesiumnitrat, $CsNO_3$, hexagonale Prismen *Schmelzp* 414° D_4^{28} 3,687. Bei 0° lösen sich 9,33, bei 50° 64,4, bei 100° 197 Tl. in 100 Tl Wasser. Die Verbindung ist in absolutem Alkohol nur wenig loslich. Sie schmeckt wie Salpeter

Caesiumoxyd, Cs_2O, besteht aus orangeroten Krystallen, die bei 250° fast schwarze, bei −180° hellgelbe Farbung annehmen. D_0^0 4,36 Die Substanz verflüchtigt sich leicht beim Erhitzen im Vakuum Mit Wasser reagiert sie außerst heftig.

Caesiumsulfat, Cs_2SO_4, harte, luftbestandige, rhombische Krystalle vom *Schmelzp.* 1019°. D_4^{20} 4,2433 Bei 0° losen sich 167,1 Tl., bei 50° 194,9 Tl, bei 100° 220,3 Tl. in 100 Tl. Wasser. Die Verbindung gibt mit Aluminium- und Ferrisulfat sowie mit den Sulfaten der 2wertigen Metalle Doppelsalze, die durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind

Der analytische Nachweis der Caesiumverbindungen geschieht durch die Flammenfärbung (violett ins Rötliche) und das Spektrum sowie durch die schwerlöslichen Doppelchloride mit Zinn und Antimon, die quantitative Trennung von den Begleitmetallen durch die oben angegebenen Methoden. Gewogen wird Caesium meist als Chlorid oder Sulfat. Technische Bedeutung haben bis jetzt weder die Caesiumverbindungen noch das Metall selbst. *Regelsberger* und *G. Cohn.*

Calciglycin, Chlorcalcium-Glykokoll, $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot CaCl_2 + 4\,H_2O$ (CHEM. FABRIK A. JAFFÉ, Berlin). Krystalle, *Schmelzp.* 68°. 3 Tabletten taglich bei Osteomalacie. *Dohrn.*

Calcipot (TROPANWERKE DINKLAGE & CO., Köln-Mühlheim), Calcium citricum und glycerino-phosphoricum, zur Hebung der Blutalkalescenz. *Dohrn.*

Calcium, *Ca*, Atomgewicht 40,07, 2wertig, ist ein silberweißes, glänzendes Metall, das sich hämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen läßt. Die Angaben über sein *spez. Gew.* sind sehr verschieden, je nach seiner Reinheit. Das technische Calcium enthalt 3–4% Verunreinigungen, besonders *Fe* und *Mg*, vor allem aber Calciumoxyd und -chlorid. Nach einer neueren Bestimmung hatte ein 99,4%iges Metall das *spez. Gew.* von 1,4135. Der *Schmelzp.* wurde (durch Erhitzen im Vakuum in einem Kalkschiffchen) bei 760°, nach anderen bei 810° gefunden. Der *Kp* liegt bei 1175°. Die Härte ist nach RYDBERG (MOHSsche Härteskala) 1,5 (wie Blei) Die spezifische Warme ist 0,1704 (zwischen 0 und 100°). Der spezifische elektrische Widerstand (in *Ohm/cm*³) ist 10,5 bei 20° (gegen *Al* mit 2,69 bei 0°) Das elektrolytische Potential ist −2,6 *V* (gegen *K* mit −3,2 und *Al* mit −1,28 *V*) Das feinverteilte Metall ist an der Luft sehr unbestandig, hingegen halt es sich in kompakten Stücken längere Zeit Die Unbestandigkeit hat ihre Ursache in der großen Oxydationsfahigkeit des Metalls; es wirkt auch auf Metalloxyde mit großer Heftigkeit, z B. ist beim Hämmern des feinverteilten Metalls auf einem rostigen Amboß ein explosionsartiger Knall vernehmbar Von Wasser wird es unter anfanglicher heftiger Gasentwicklung angegriffen, sinkt aber nach Bildung einer Hydroxydkruste zu Boden. Es wird in dicken Stangen, für bestimmte Zwecke auch abgedreht, in den Handel gebracht und wird am besten auch in dieser Form unter Petroleum aufbewahrt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit lebhafter Feuererscheinung, wobei es sich sowohl mit Sauerstoff als auch mit Stickstoff verbindet Seine Stickstoffverbindung, Ca_3N_2, ist durch Erhitzen des Metalls im Stickstoffstrom bis zur Rotglut erhalten worden. Es verbindet sich in der Hitze auch mit den Elementen Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Wasserstoff, Wismut, Kohlenstoff und Silicium. Es hat zu verschiedenen Metallen eine große Verwandtschaft, so daß eine

ganze Reihe von Legierungen, z. B. mit Magnesium, Aluminium, Kupfer, Zink, Nickel, Zinn, Silicium, dargestellt worden sind. Es reduziert nicht nur Metalloxyde, sondern auch Schwefeldioxyd, Stickoxyd, Phosphorpentoxyd, Borsäure, Kieselsäure, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd; selbst die Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle zersetzt es (stärker als *Mg*), *KOH* und *NaOH* unter Detonation. Auch Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Chlorverbindungen der Metalloide und einige Metallchloride (Alkalimetalle, *Ag, Cu, Pb*), auch Kryolith werden durch Calcium zersetzt. Von wässerigen Säuren wird es mit Leichtigkeit gelöst, von *konz.* Salpetersäure wird es nicht angegriffen, rauchende und wasserfreie Schwefelsäure wird in der Kalte reduziert Gegen Ammoniakgas ist es in der Kälte indifferent, in der Hitze reagiert es mit ihm unter Bildung von Nitrid und Hydrid. Wird es in einem Strom von Wasserstoff erhitzt, so entzündet es sich bei beginnender Rotglut und bildet das Hydrid CaH_2.

Darstellung. Calcium ist, trotzdem es schon DAVY 1808 elektrolytisch als Amalgam erhalten hatte und die Bedingungen seiner Reindarstellung durch Schmelzflußelektrolyse 1855 von BUNSEN und MATTHIESSEN festgestellt worden waren, erst in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts in die Reihe der technisch darstellbaren Metalle getreten, und es ist gelungen, das Metall zu verhältnismäßig billigem Preise auf den Markt zu bringen. Die großen Hoffnungen, die an diesen großen technischen Erfolg geknupft worden waren, sind jedoch nur zum geringen Teil erfüllt worden, weil die Verwendung des Calciums noch zu sehr beschränkt ist.

DAVY gelang die Isolierung des Metalls dadurch, daß er feuchtes Calciumhydroxyd zu einem Schalchen formte, dieses auf ein mit dem positiven Pol verbundenes Platinblech stellte und den negativen Pol in Quecksilber, das sich in dem Schalchen befand, tauchte. Beim Erhitzen des so entstandenen Calciumamalgams blieb das Metall, allerdings nicht rein, zuruck Nach ihm versuchten BERZELIUS und FARADAY die Darstellung des Calciums, letzterer durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids; dieser Weg fuhrte aber vorlaufig wegen der leichten Verbrennbarkeit des Metalls nicht zum Ziel.

Nachdem BUNSEN 1852 durch Elektrolyse einer salzsauren, siedend heißen Chlorcalciumlosung, mit einem amalgamierten Platindraht als Kathode, ein calciumreiches Amalgam erhalten hatte, fuhrten seine gemeinsam mit MATTHIESSEN ausgefuhrten Versuche in den nachsten Jahren zu dem großen Erfolg, das Calcium zum erstenmal in reinen Kugeln erhalten zu haben (*Poggendorf Ann* **91**, 623 [1854], *A.* **93** 277, **94**, 107 [1855]). Diese Forscher beschritten den Weg der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums und erkannten bald die große Schwierigkeit, die darin besteht, daß das abgeschiedene Metall infolge seines geringen *spez. Gew* in der schwereren Schmelze emporsteigt und an der Oberflache verbrennt, ehe es zu großeren Kugeln angewachsen ist. Bei dem Versuch, das Ende der Kathode mit einer Glocke aus Glas oder Ton zu uberdachen, wurde aus letzterem Silicium reduziert, welches als schwarzes Pulver in dem ausgeschiedenen Calcium verblieb und das Zusammenschmelzen verhinderte MATTHIESSEN schlug nun 3 Wege ein, um zu großeren Kornern zu gelangen

Das erste Verfahren bestand darin, daß man in das geschmolzene Calciumchlorid einen Platindraht tauchte, der als negativer Pol mit dem ausgeschiedenen Calcium eine Legierung bildete Dieses verunreinigte Calcium besaß naturlich ein hoheres *spez Gew* als die Schmelze und tauchte darin unter. Nach dem zweiten Verfahren wurde ein Gemisch von Chlorcalcium und Chlorstrontium eingeschmolzen und dann die Temperatur so reguliert, daß sich an dem negativen Pol eine erstarrte Kruste an der Oberflache der Schmelze bildete Nach Unterbrechung der Elektrolyse fand man in der erkalteten Masse feinverteilte Korner von ausgeschiedenem Calciummetall. Ein dritter Weg fuhrte dadurch zu kleinen Kugelchen von geschmolzenem Metall, daß man die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid mit Hilfe eines negativen Pols vornahm, der aus einem zugespitzten Eisendraht bestand. Wurde die Spitze dieses Drahtes unmittelbar unter die Oberflache der Schmelze getaucht, so blieb das Metall durch Adhasion an der Drahtspitze haften, und die dunne Schicht der Schmelze uber dem Metall schutzte es vor Verbrennung

Ein weiteres Verfahren von BUNSEN und MATTHIESSEN bestand darin, daß sie ein Gemisch von Chlorcalcium, Chlorstrontium und Salmiak bis zur Verfluchtigung des letzteren in einem hessischen Tiegel erhitzten, in die Schmelze einen als positiven Pol dienenden Eisenzylinder stellten und in letzteren eine enge Tonzelle senkten, welche ebenfalls mit der geschmolzenen Mischung gefullt wurde Die Tonzelle diente zur Aufnahme des negativen Poles, der aus einer Stricknadel oder einem dunnen Kohlenstab bestand Die Heizung wurde so reguliert, daß sich in der Tonzelle eine Kruste an der Oberflache bildete, unter welcher sich das abgeschiedene Metall sammelte Bei Verwendung des Stromes von 6 Kohle-Zink-Elementen und etwa 1stundiger Versuchsdauer wurden großere Mengen Calcium, darunter auch erbsengroße Stucke, erhalten Bei anderen Versuchen benutzten dieselben Forscher dunnen Klaviersaitendraht als negativen Pol, den sie zeitweise aus der Schmelze, die an der Oberflache eine halberstarrte Kruste hatte, herauszogen, um das abgeschiedene Metall in eine Reibschale abzudrucken Sie zogen auch die Drahtspitze in einzelnen Intervallen so weit aus der Schmelze heraus, bis ein kleiner elektrischer Flammenbogen entstand, der ein Zusammenschmelzen des sich pulverformig abscheidenden Metalls zur Folge hatte.

RATHENAU und SUTER haben 1896 auf ein Verfahren zur Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen das *D. R. P.* 96672 erhalten, bei welchem das sich ausscheidende Metall an den die Oberfläche der Schmelze nur capillar berührenden Kathoden festgehalten wird. Die Kathoden, durch deren geeignete Dimensionierung die Kathodenstromdichte beliebig geändert werden kann, haben die Form von vertikalen Stäben und sind so geformt, daß sie das anhaftende Metall gegen Oxydation schützen. Letzteres kann sich aus dem Grunde nicht in erheblichem Maße auflösen, weil es sich teilweise außerhalb der Schmelze befindet. Dieses Verfahren der „Berührungselektroden" hat sich weniger zur Gewinnung des Calciums, als zu der der Alkalimetalle bewährt.

MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **126**, 1753 [1898]) hat das Metall im Jahre 1898 durch Elektrolyse von geschmolzenem Jodcalcium in größeren Mengen hergestellt. Da aber dieses Ausgangsmaterial zu teuer ist, kommt es für die technische Darstellung nicht in Betracht.

Im Jahre 1902 erzielten BORCHERS und STOCKEM (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 757) wesentlich bessere Resultate durch Anpassung einer für die Alkalimetallgewinnung benutzten Ofenkonstruktion an die besonderen Erfordernisse der Calciumgewinnung. Ein aus Kohlestäben zusammengefügtes zylindrisches Gefäß, dessen Boden mit Fluorcalcium bedeckt war, diente als Anode und ein dünner längerer Eisenstift, der vom Boden bis beinahe an den oberen Rand des Kohlegefäßes ragte, als Kathode. Der über dem eingestampften Fluorcalcium befindliche Raum wurde mit Chlorcalcium angefüllt und dieses durch Widerstandsstäbe, die zwischen die Kathode und Anode geklemmt wurden, zum Schmelzen gebracht. Während der Elektrolyse sammelte sich an der Kathode eine schwammige Masse von ausgeschiedenem Calcium an, die zeitweise mit einem Löffel herausgeschöpft und in Petroleum getaucht wurde. Durch Zusammenpressen der ausgeschiedenen schwammigen Masse mit einer glühenden eisernen Zange konnte die Schlacke aus ihr herausgepreßt und das Metall zusammengefrittet werden, so daß Stücke mit annähernd 90% metallischem Calcium erhalten wurden. Dieses Rohmetall konnte in geschlossenen Eisen- oder Nickelgefäßen umgeschmolzen und dadurch gereinigt werden.

Auch ARNDT (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 861) beschrieb 1902 einen einfachen Apparat, der aus einem mit Schamotte ausgekleideten eisernen Tiegel bestand, dessen Boden mit Flußspat bedeckt war. Als Kathode diente ein dicker Eisendraht, der bis auf einige Zentimeter von einem Porzellanrohr umgeben war, ein Kohlestab bildete die Anode. Das Einschmelzen des Elektrolyten geschah durch einen Lichtbogen, die Elektrolyse wurde mit 20–25 *Amp.* durchgeführt. Das Calciummetall schied sich in schon geschmolzenen Stücken mit einem Reinheitsgrad von 99% ab.

In demselben Jahre beschrieben auch RUFF und PLATO (*B.* **35**, 3612 [1902], *D. R. P.* 153731) Versuche zur Darstellung des Calciums, die insofern einen gewissen Fortschritt bedeuteten, als erkannt wurde, daß für die Abscheidung dieses Metalls die Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur erforderlich ist. War die Schmelze nur zähflüssig, so wurde wenig Metall abgeschieden, es bildete sich vielmehr in großer Menge ein rötliches Krystallpulver, das sie für Calciumsubchlorid hielten. Wurde die Temperatur zu hoch gehalten, so schied sich das Calcium pulverförmig ab und durchsetzte die ganze Schmelze, wodurch natürlich große Verluste durch Verbrennung desselben entstanden. Der hohe *Schmelzp.* des Chlorcalciums von 780° wurde nun durch Zusatz von Flußspat erniedrigt, u. zw. erwies sich ein Verhältnis von 100 Tl. Chlorcalcium zu 16,5 Tl. Fluorcalcium als das günstigste. Der *Schmelzp.* dieses Gemisches liegt bei 660° und ergibt bei verhältnismäßig guten Ausbeuten Metallstücke mit 99,2–99,3% Calcium.

1904 beschrieb RATHENAU (*Ztschr. Elektrochem.* **10**, 502 [1904]; *D. R. P.* 155433, zusammen mit SUTER) endlich ein Verfahren, nach dem heute die industrielle Gewinnung des Calciums ausgeführt wird. Es besteht in einer Verbesserung des obenerwähnten Verfahrens mit Berührungselektroden. Letztere werden, wie erwähnt, mit der Oberfläche der Schmelze nur capillar in Berührung gebracht, und die Neuerung RATHENAUS besteht nun darin, daß das ausgeschiedene Metall nicht mehr aus der Schmelze herausgeschöpft wird. Man läßt es vielmehr in Berührung mit der kalten Elektrode erstarren und hebt letztere allmählich höher, so daß das Metall nun als Elektrode dient. Durch das allmähliche Heben der Elektrode entsteht ein Stab von metallischem Calcium, der an seiner Oberfläche durch eine Kruste anhaftender erkalteter Schmelze vor Oxydation geschützt wird und in seinem Kern ganz rein ist. Als Elektrolyt wird auch bei diesem Verfahren ein Gemisch von Chlorcalcium und Fluorcalcium verwendet.

P. WÖHLER (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 612 [1905]) hat durch Laboratoriumsversuche die näheren Bedingungen des RATHENAUschen Verfahrens festgestellt. Er verwendete ein Elektrolysiergefäß aus Eisen von solchen Dimensionen, daß die Schmelze durch den angewendeten Strom nicht vollständig in Fluß gehalten wurde, sondern an der Ofenwandung fest, also nichtleitend, blieb. Als Anode diente ein Graphitstab, als hebbare Kathode ein Eisendraht von 8 *mm* Durchmesser. Bei Verwendung eines Stromes von 38 *V* und 40 *Amp.*, wobei die kathodische Stromdichte 100 *Amp* pro 1 cm^2 war, wurden Stromausbeuten von 82% erzielt. Auch WÖHLER erhielt die günstigsten Ausbeuten bei Verwendung eines Elektrolyten, der aus 100 Tl. Chlorcalcium und 16,5 Tl. Fluorcalcium bestand.

Auch GOODWIN (*Journ. Amer. chem. Soc.* 27, 1403 [1905]) beschreibt Laboratoriumsversuche, deren Ergebnisse sich mit denen von WÖHLER ziemlich decken. Er arbeitete bei Temperaturen, die zwischen 660° und 800° lagen, und die Stromdichte an der Kathode betrug 50–250 *Amp.* pro 1 cm^2.

In einer Versammlung der American Electrochemical Society im Jahre 1910 berichteten F. C. FRARY und seine Mitarbeiter über die *Amp.-h*-Ausbeute bei der elektrolytischen Calciumgewinnung. Die

Hauptbedingung einer guten Ausbeute ist die Kühlung der Calciumstabkathode, die rechtzeitig aus der Schmelze geholt werden muß, ebenso die rechtzeitige kontinuierliche Zuführung von frischem Elektrolyt. Wurde die Kathode so schnell als möglich herausgehoben, ohne einen Lichtbogen zu bilden, so betrug die *Amp-h*-Ausbeute nie weniger als 45%; es wurden sogar öfter nahezu 100% erzielt. Wenn einfaches Calciumchlorid als Elektrolyt verwendet wird, so werden höhere Ausbeuten erzielt als aus einem Chlorid- und Fluoridgemisch; auch ist das Arbeiten damit wesentlich bequemer Die Badspannung betrug bei den verschiedenen Versuchen 18—42 *V*, so daß die *Wh*-Ausbeute noch nicht 10% ausmacht; die scheinbar verlorengehende überschüssige Energie dient zur Heizung des Elektrolyten.

Vor derselben Versammlung berichtete auch A R. JOHNSON über in den Jahren 1905 und 1906 ausgeführte Versuche zur Darstellung von Calcium Er benutzte einen Apparat, wie ihn RATHENAU in seiner Patentschrift beschreibt, wobei er durch Bildung von Knötchen an dem abgeschiedenen Metall und durch die Verunreinigung desselben mit unzersetztem Chlorcalcium Störungen hatte Er verwendete daher später ein Eisenband als Kathode, das er nach und nach aus der Schmelze zog, um das Metall sich an den neu entstehenden Oberflächen abscheiden zu lassen. In der Diskussion bemerkte FRARY hierzu, daß die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE in Bitterfeld nach dem RATHENAU-Verfahren erfolgreich arbeiten und daß JOHNSONS Mißerfolge darauf zurückzuführen sind, daß er seine Kathode nicht kühlte (*Chem.-Ztg* **1910**, 1272 und *Chem Ztrlbl* **1911**, I, 1107, 1345)

In seiner Dissertation (Darmstadt 1911) beschreibt ANDERSEN Versuche, das Calcium aus Gemischen von Chlorkalium und Chlorcalcium darzustellen. Es sollten durch dieses Verfahren die Nachteile eines Zusatzes von Fluorcalcium, die darin bestehen, daß bei der Elektrolyse Fluorverluste auftreten und infolge der zunehmenden Basizität der Schmelze eine ungünstige Abscheidung des Metalls eintritt, vermieden werden. ANDERSEN arbeitete in einem wassergekühlten Eisengefäß, in das er eine aus Kohlenplatten bestehende Anode und eine allmählich heraushebbare Kathode, die aus einem Eisenstab von 18 *mm* Stärke bestand, hineinragen ließ Er arbeitete bei einer Spannung von 32 *V* mit zwischen 50—150 *Amp.* liegenden Stromstärken und einem Elektrodenabstand von 100 bis 120 *mm.* Die besten Stromausbeuten (bis 32%) erzielte er bei Verwendung eines Gemisches von 85% Chlorcalcium und 15% Chlorkalium Das erzielte Calciummetall hatte einen Reinheitsgrad von etwa 98% und enthielt immer etwas Kalium.

Der Vollständigkeit halber muß erwähnt werden, daß es unter besonderen Umständen möglich ist, Calcium auch aus der wässerigen Lösung seiner Salze durch Elektrolyse abzuscheiden, nämlich unter Verwendung einer sich außerordentlich rasch drehenden Kathode in breiförmig *konz.* Lösung (nach TUCKER und THOMSSEN, s. *Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 1553).

Mehr Erfolg bietet die thermische Spaltung einiger Verbindungen mit und ohne Reduktionsmittel Durch bloße Hitze lassen sich, außer einigen Legierungen mit leichtflüchtigen Metallen, wie *Hg, Zn,* auch das Hydrid (BRÖNSTEDT, *Ztschr. Elektrochem.* **1914**, 81) und das Carbid (ARSEM, *A. P* 984503, BRIMER und KÜHNE, s *Chem-Ztg.* **1913**, 442) spalten. Mit Natrium kann man das Metall aus dem Jodcalcium abscheiden

Bei der technischen Ausführung des Verfahrens (nach RATHENAU s. o) sind sonach in erster Linie die Badzusammensetzung, die Arbeitstemperatur und in Verbindung damit die Stromdichte zu beachten Das Bad soll dem *Schmelzp.* des Metalls (800°) entsprechend leichter flüssig sein als das reine Calciumchlorid (mit 780°), was durch Zusatz von CaF_2 oder auch *KCl* erreicht werden kann Bei 15—20% *KCl* ist der *Schmelzp* 630—690° (Allerdings nimmt dann das ausgeschiedene Metall auch Kalium auf, was aber für die meisten Verwendungszwecke nicht stört) Die Badtemperatur muß, um schwammiges Ausscheiden des Calciums zu vermeiden, etwas höher liegen als dessen *Schmelzp.* Die Kathodenstromdichte soll sehr hoch, etwa 100 Amp/cm^2, sein, während die Anodenstromdichte zur Vermeidung des Anodeneffekts, der mit erheblicher Spannungserhöhung verbunden ist, sehr gering, mit etwa 1,25 $Amp./cm^2$, angegeben wird Die Badspannung beträgt trotz der niedrigen Zersetzungsspannung des Calciumchlorids, 3,25 *V* bei 800°, durchschnittlich 25 *V* und dient großenteils zur Heißhaltung des Bades.

Es soll so eine durchschnittliche Stromausbeute von 75% sich erreichen lassen, also mit 1 *kWh* 17,44 *g* oder in 24^h 0,418 *kg Ca* gewonnen werden. 1 *kg Ca* bedarf darnach 57,3 *kWh.*

Aus diesem Metall, das nur 97—99% *Ca* enthält, haben BILTZ und WAGNER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **134** [1924], 1) durch langsame Destillation im Hochvakuum reinstes Metall hergestellt

Verwendung. Beim Calciummetall haben sich, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Erwartungen, die an seine technische Herstellbarkeit geknüpft worden sind, nicht erfüllt. Seine große Reaktionsfähigkeit besitzen auch andere Metalle, mit denen es wegen seines verhältnismäßig hohen Preises nicht immer erfolgreich in Wettbewerb treten kann. Es ist an Stelle der Alkalimetalle zum Entwässern organischer Verbindungen benutzt worden, wobei ihm der Vorteil der weniger stürmischen Reaktion und der geringeren Basizitat seines Hydroxyds sehr zu statten kam. Seine wichtigste Verwendung (*Chemische Ind.* **48**, 631 [1925]) dürfte die Erzeugung von Calciumhydrid (Hydrolith) sein (s. d. unter Calciumverbindungen) Man hat es an Stelle des Magnesiums für die GRIGNARDsche Reaktion und zur Reduktion von oxydischen Verbindungen benutzt, doch gewährt es auch in dieser Beziehung keine besonderen Vorteile. Es sind auch Versuche gemacht worden, das Calcium in der Metallindustrie als Reduktions- und Fällungsmittel, z. B. für die Gewinnung von schwer schmelzbaren Metallen, wie *U, Zr, Th, Mo, Be*, ferner zum Entschwefeln, Entphosphoren von Metallschmelzen zu benutzen, besonders in der Form der Legierung mit *Cu* für Bronzen, doch haben diese kein nennenswertes Absatzgebiet für das Metall schaffen konnen. Einige Bedeutung scheint es zu haben als Zusatzmetall, mit anderen Alkali- und Erdalkalimetallen zusammen, zur Härtung von Blei behufs Gewinnung von Lagermetall (s. auch Calciumlegierungen). Neuerdings hat J. MEYER Calciumlegierungen (*CaMg*?) zur Herstellung von porösem Zement (Gasbeton) benutzt (*Chem.-Ztg.* **1927**, 758; **1928**, 672).

Literatur: BORCHERS, Elektro-Metallurgie Leipzig 1903. – H. DANNEEL, Spezielle Elektrochemie Halle a. S 1905 – BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. III. Bd., Leipzig 1918 – REGELSBERGER, Chemische Technologie der Leichtmetalle und ihrer Legierungen Leipzig 1926. *Regelsberger (Kellermann).*

Calciumcarbid, CaC_2, kann als Calciumsalz des Acetylens aufgefaßt werden. Es ist in reinem Zustande eine farblose durchsichtige, pseudokubisch krystallisierende Verbindung (WARREN, *Amer Journ. Science (Silliman)* [5] **3**, 120 [1921]). Sehr reines Carbid, großkrystallinisch und blauglänzend wie angelassener Stahl, findet man viel in den Sauen der Carbidofen. Das weniger reine Carbid durfte seinen optischen Eigenschaften nach triklin sein. DEHLINGER und GLOCKER (Ztschr. Krystallogr. **64**, 296 [1926]) erortern die Krystallstruktur des Calciumcarbides auf Grund von DEBYE-Aufnahmen an pulverisiertem Material und Drehkrystallaufnahmen Durch Zerschlagen kann man kleine kubische Einkrystalle aussondern; sie sind aber nicht ganz homogen und enthalten zwischen den Korngrenzen Reste von *CaO* Aus den Messungen ergeben sich Kantenlange der Elementarwurfel, Zahl der Molekeln im Elementarkorper, stereometrische Konstitution u s. w. Das technische hochprozentige Carbid ist braungelb bis blauschwarz gefarbt; die frischen, stark irisierenden Bruchflachen verlieren an der Luft ihren Glanz und werden unter dem Einfluß der Feuchtigkeit grau unter Bildung von Kalk und Acetylen Das *spez Gew.* ist 2,22 bei 18°, jedoch steht es bei dem technischen Carbid nach SCHLUMBERGER (*Ztschr angew Chem* **39**, 213 [1926]) in linearem Zusammenhang mit dem Prozentgehalt an *CaO*, dessen *D* 3,4 ist (Abb 285)

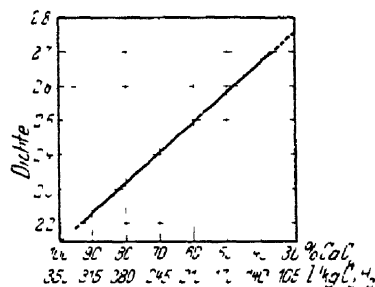



Abb 285 Einfluß des *CaO*-Gehaltes auf das *spez Gew* des CaC_2

Die elektrische Leitfahigkeit des Carbides hat Interesse, weil ein Teil des Stromes im Ofen Carbid passieren muß SCHLUMBERGER (*Ztschr angew. Chem.* **39**, 213 [1926]) findet, daß sie außerordentlich stark von der Zusammensetzung des Carbides abhängt, außerdem um 100–200% Unterschied in den verschiedenen Richtungen haben kann Je mehr und je langere Carbidkrystalle vorhanden sind, desto größer ist die Leitfahigkeit Der Temperaturkoeffizient ist sehr groß, $\sigma_t = \sigma_0\ (1-0{,}0012\ t)$, elektrolytische Leitfahigkeit liegt aber nicht vor, denn Polarisation ist nicht nachweisbar. Vollig unerwartet ist der Einfluß, den der

Prozentgehalt an CaO hat, die Leitfähigkeit sinkt von 94 bis etwa 70% stark, um dann plötzlich und sehr stark zuzunehmen.

	94%	65–70%	60%	40%
σ etwa	450	120 000	10	1–4 Ω/cm^3.

Der Anstieg des Widerstandes bis zum Eutektikum war zu erwarten, der folgende Abfall nicht, da Kalk nicht leitet, trotzdem bleibt der Temperaturkoeffizient derselbe. Vielleicht leitet reines Calciumcarbid ebensowenig wie reines Siliciumcarbid, und es liegen Wirkungen der Verunreinigungen vor, die bislang nicht zu erklären sind (s. auch HANEKOP, *Ztschr. angew. Chem.* **1899**, 592).

Calciumcarbid, in geschmolzenem Lithium-Wasserstoff gelöst und elektrolysiert, gibt nach GUNTZ und BASSET an der Anode Kohleabscheidung (*Journ. Chim. physique* **4**, 1; *Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 836 [1905]).

Geschichtliches DAVY (*A.* **23**, 144 [1837]) erhielt bei der elektrolytischen Herstellung von Calcium eine aus Ca und C bestehende Schmelze, die mit Wasser ein übelriechendes Gas erzeugte, hat also offenbar CaC_2 unter Händen gehabt. Erkannt hat es zuerst WÖHLER (*A.* **125**, 120 [1863]), der es aus Zinkcalcium und Kohlenstoff herstellte. WINKLER (*B* **23**, 120 [1890]) erhielt durch Reduktion von $CaCO_3$ mittels Mg eine CaC_2 enthaltende Masse. Für die Patentlage ist es von Wichtigkeit, daß BORCHERS (Elektrometallurgie, Braunschweig 1926) im Jahre 1896 einen Versuch zur Reduktion von CaO im elektrischen Ofen mittels Kohle beschrieben hat, bei dem er eine graue Masse, also CaC_2, erhielt. Er erkannte aber die Bedeutung dieser Substanz nicht.

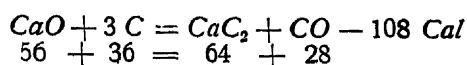
Die patentrechtliche Seite der Erfindung der Herstellung im elektrischen Ofen Als erster hat zweifellos BÖHM diese Herstellung am 5 November 1891 in Amerika zum Patent angemeldet WILSON (*A P* 492 377) hat CaC_2 zuerst am 5 Mai 1892 gewonnen, erkannte aber seine Natur erst am 19 Mai 1892 und die Eigenschaft des Carbides, mit Wasser Acetylen zu entwickeln, Anfang August 1892; er meldete am 29 August 1892 das *A P.* an, das ihm früher erteilt wurde als BÖHM das seinige Er verkaufte am 29 Januar 1894 die ersten 450 *kg* Inzwischen hatte MOISSAN am 12 Dezember 1892 in der Akademie der Wissenschaften in Paris darüber vorgetragen und in den Jahren 1893 und 1894 Genaueres darüber veröffentlicht (*Compt rend Acad Sciences* **117**, 697 [1893] und **118**, 591 [1894]) Trotz der Veröffentlichungen erhielt BULLIER (*D R P* 77168) in Frankreich und Deutschland Patente für das Verfahren, doch wurde das deutsche wieder gestrichen, desgleichen das *E P* von WILSON Über die BULLIER-Patente in Frankreich und Belgien ist viel gestritten worden; in Österreich, Ungarn und Italien sind seine Patente einfach unberücksichtigt geblieben

Bildung des CaC_2. Der elektrische Strom hat für die Erzeugung des Carbides nur insofern Bedeutung, als es mit ihm am leichtesten gelingt, eine hohe Wärmekonzentration und dadurch eine hohe Temperatur zu erzeugen Oberhalb von etwa 1750° ist die Umsetzung von Kalk mit Kohle zu Carbid und Kohlenoxyd ein freiwillig verlaufender Vorgang. Die freie Energie ist hier positiv, die Gesamtenergie bleibt negativ, so daß die große gebundene Energie bei der Erzeugung eines großen Wärmeaufwandes bedarf Es ist also möglich, auch ohne elektrischen Strom Calciumcarbid herzustellen, doch haben die dabei angewendeten Methoden wegen der Schwierigkeit der Erzeugung genügend hoher Temperaturen keine technische Bedeutung BORCHERS (*Ztschr Elektrochem.* **8**, 349 [1902]) erzielte zwar mit Holzkohle und einem N_2-O_2-Gemisch mit 40–50% O_2 Temperaturen von 2000–2500°, demgemäß also bei Zuführung von CaO Carbid, aber sehr wenig, während er mit reinem Sauerstoff viel geschmolzenes Carbid bekam Leuchtgas als Brennstoff kann man nicht verwenden, weil der Wasserstoff bei den in Frage kommenden Temperaturen zu unvollkommen verbrennt. Die Verwendung von Leichtmetallen als Beihilfe zur Reduktion kann zu genügend hohen Temperaturen führen, wird aber zu teuer, z B. die Zugabe von Aluminium nach WOLF oder die von Magnesium nach MAGNENNE und WINKLER Ferner haben alle Versuche, den Kalk durch andere Calciumverbindungen zu ersetzen, zu keinem brauchbaren Resultat geführt.

Man kann nach MOISSAN (*Compt rend Acad. Sciences* **138**, 243 [1904]) das Carbid aus Calciumhydrid und Kohlenstoff herstellen Nach KNECHT sinkt ein Stück brennendes Calcium in Holzkohle ein und bildet ein hartes Stück CaC_2 (*B* **41**, 498 [1908]) FICHTER (*Helv chim. Acta* **1**, 430 [1918]) erhielt es, als er brennendes Calcium auf gepreßte feste Kohlensäure legte; die Reaktion vollzieht

sich unter Prasseln und Funkensprühen — Nach DOREMUS (*Journ Amer. chem Soc* **37**, 549 [1916]) soll CaC_2 aus Ruß und CARONscher Legierung (*Zn-Ca*) (*Compt. rend. Acad Sciences* **50**, 547 [1860]) entstehen, und dabei sollen photographisch wirkende Strahlen auftreten, die die Haut verbrennen SEAMANN (*A. P* 826614 [1906]) behauptet CaC_2 erhalten zu haben, als er Kohlenwasserstoffe, darunter nennt er auch C_2H_2, in geschmolzenes $CaCl_2$ einleitete — Über die elektrolytische Herstellung mit Kohlekathode aus einem Gemisch von $^1/_5\ CaF_2 + {}^4/_5\ CaCl_2$ bei 650° s. MOISSAN (*Compt. rend Acad. sciences* **138**, 661 und 1194 [1904]), auch BULLIER (ib S 904), nach SEBALD (*D. R P* 103367 [1897]) setzt man Metalle oder Metalloxyde zu, die die Leitfähigkeit der Schmelze erhöhen DIEZLER (*D R. P* 125209 [1898]) will das CaC_2 bei 1600° durch Elektrolyse eines Gemisches von $CaCO_3 + C$ in luftdicht verschlossenem Gefäß gewinnen, wobei CO_2 einen günstigen erhöhten Druck erzeugt

Thermochemie der Calciumcarbidbildung. Die Bruttogleichung für die Herstellung des Carbides im elektrischen Ofen lautet

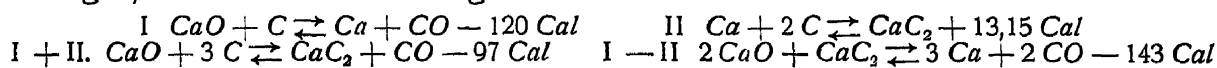
$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO - 108\ Cal$$
$$56 + 36 = 64 + 28$$

Zur Ermittlung der Wärmetonung sind verschiedene Umwege eingeschlagen worden DE FORCRAND (*Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 682, 1215 [1895]) fand für die Bildungswärme $Ca + 2\,C \rightarrow CaC_2 - 7{,}25\ Cal.$ Da aber nach GUNTZ und BASSET (s. o.) der THOMSONsche Wert für CaO um 20,4 *g-Cal.* zu niedrig ist, der richtige 151,9 *Cal.*, so muß man die Zahl −7,25 von FORCRAND auf +13,15 *Cal.* erhöhen. Zudem hat FORCRAND ein Carbid verwendet, das nach MOISSAN durch Elektrolyse von geschmolzenem $CaCl_2 + CaF_2$ in Gegenwart von Kohle erhalten war und zweifellos nicht rein war Doch auch die Zahl 13,15 läßt sich durch Berechnung nach der NERNSTschen Näherungsformel nicht bestätigen, diese gibt +78 *Cal.*

Zunächst muß man sich über die Bildungstemperatur des CaC_2 klar werden, über deren Höhe die Angaben ziemlich auseinandergehen. Es entsteht die Frage, ob die Notwendigkeit hoher Temperatur auf einer sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeit beruht oder auf einer Verschiebung der Gleichgewichtslage derart, daß die freie Energie der Reaktion erst bei hohen Temperaturen positiv wird Dazu ist die Temperatur zu ermitteln, bei der die Reaktion sich umkehrt, also eine Zerlegung des CaC_2 durch CO eintritt. ROTHMUND (*Ztschr anorgan. Chem.* **31**, 136 [1902]) stellte folgendes fest Unter $^1/_5$ *Atm* CO-Druck findet man den Umkehrpunkt bei 1620°, unterhalb dieser Temperatur entsteht demnach bei diesem CO-Druck kein CaC_2, bei 1650° ließ sich die Zersetzung von fein gepulvertem Carbid durch CO in CaO und C experimentell feststellen Diese Zersetzung des CaC_2 durch CO hat FRANK sich für die Gewinnung von Kohlenstoff als Ersatz für Chinesischschwarz patentieren lassen, *A. P.* 682472 Das Gleichgewicht ist für jede Temperatur durch einen bestimmten CO-Druck charakterisiert, durch Erniedrigung desselben erhält man Carbid schon bei tieferen Temperaturen, z B schon bei 1570°, wenn man in einer H_2-Atmosphäre schmilzt. LAMPÉN (*Journ. Amer chem Soc* **28**, 846 [1906]) erhielt aus $CaO + C$ bei 1750° deutlich, bei 1700° nachweisbar, bei 1650° kein Carbid. TIEDE und BIRNBRAUER (*Ztschr anorgan Chem* **87**, 129 [1914]) fanden 1540° als Bildungstemperatur. Nach ihren Bestimmungen und nach denen von BRINER und KUHNE soll schon unter 1000° die Dissoziation des Carbides merkbar sein, was aber nicht richtig sein dürfte, wenigstens nicht für Bedingungen, wie sie bei der Herstellung des Carbides praktisch vorkommen, TIEDE und BIRNBRAUER arbeiteten mit Hochvakuum in dem von TIEDE und F. FISCHER (*B.* **46**, 2229 [1913]) beschriebenen Ofen, CaO und C, zu Briketts gepreßt, vereinigen sich darin bei 1540° zu einem Carbid, das geruchloses C_2H_2 ergibt, bei 2000° zerfällt das Carbid wieder in die Komponenten — Die von ROTHMUND gefundenen Zahlen liegen nach RUDOLPHI zu niedrig (*Ztschr anorgan. Chem.* **54**, 170 [1907]) Nach ihm findet nachweisbare Carbidbildung unter $^1/_5$ *Atm.* CO-Druck erst bei 1800—1820° statt, während sich aus den Dissoziationswärmen nach NERNST sogar 1990° berechnen·

$$\left.\begin{aligned} \log p &= \frac{Q}{4{,}571\ T} + 1{,}75 \log T + C \\ \log 0{,}2 &= \frac{-105350}{4{,}571\ \ T} + 1{,}75 \log T + 3{,}6 \end{aligned}\right\} T = 2263^0$$

ARNDT findet 1600° als Bildungstemperatur, und HANSEN (*Ztschr. Elektrochem.* **16**, 876 [1910]) konnte bei 1450° eine Umkehr der Reaktion experimentell bestätigen, wurde der CO-Druck unter einer bestimmten Hohe gehalten, so trat CaC_2-Bildung ein, war er höher, so zersetzte sich das CaC_2, er bestimmte die für die Umkehrung notigen Drucke fur 1380°, 1530° und 1780°. Zersetzungsversuche von BOTOLFSEN (*Ann. Chim.* [9] **18**, 5 [1922]) sind nicht verwertbar, weil sie nicht mit reinem, sondern mit technischem Carbid gemacht wurden Auch Versuche von RUFF und SCHMIDT (*Ztschr anorgan. Chem.* **117**, 172 [1921]), die unter N_2-Atmosphare gemacht wurden, sind nicht einwandfrei, da nach RUFF und E. FORSTER (*Ztschr. anorgan Chem.* **131**, 321 [1923]) in Gegenwart von N_2 bei 1100° stets $CaCN_2$ entsteht, das sich bei 1200° zersetzt, auch zum Teil unzersetzt verdampft Wasserstoffatmosphäre darf man nicht verwenden, denn dann entsteht oberhalb 2200° Acetylen: $CaC_2 + H_2 \rightarrow Ca + C_2H_2$; Wasserdampf liefert bekanntlich $Ca(OH)_2 + C_2H_2$, oberhalb 250° $CaO + C_2H_2$, bei Rotglut $CaO + 2\,C + H_2$. Dies und der Umstand, daß Carbid schwer zu reinigen ist, dürften frühere Messungen stark beeinflußt haben. RUFF und FORSTER stellten deshalb ihr Carbid unter einer Argonatmosphäre her, aus Calcium, das unter Argon destilliert war, und Teerölruß, bei 1500° geglüht. Auch durch Umschmelzen läßt sich technisches Produkt von 75—85% CaC_2 auf 92—94%iges bringen, wenn man die festen Verunreinigungen abpreßt, doch behält es stets einen von der Temperatur abhängigen Gehalt an CaO. Irgend eine Andeutung dafür, daß außer CaC_2 noch ein anderes Carbid beständig ist, z. B. CaC, ergab sich bei den Versuchen nicht.

Solches Carbid hat einen Dissoziationsdruck von 1 *Atm.* bei 2500 ± 50°, von 1 *mm* bei 1825 ± 50°. Der Dampf besteht aus Ca und wenig CaC_2, der Rückstand ist Graphit. Will man die alteren Messungen diskutieren, so muß man berücksichtigen, daß die Wärmetönungen

$$\text{I}\quad CaO + C \rightleftarrows Ca + CO - 120\,Cal \qquad \text{II}\quad Ca + 2\,C \rightleftarrows CaC_2 + 13{,}15\,Cal$$
$$\text{I} + \text{II}.\quad CaO + 3\,C \rightleftarrows CaC_2 + CO - 97\,Cal \qquad \text{I} - \text{II}\quad 2\,CaO + CaC_2 \rightleftarrows 3\,Ca + 2\,CO - 143\,Cal$$

sich auf die festen Substanzen beziehen. Da Ca mit C nur reagiert, wenn es geschmolzen ist, die anderen 3 Reaktionen erst bei Temperaturen verlaufen, wo das Ca in Dampfform existiert und das Eutektikum, $CaO + CaC_2$, flüssig ist, haben diese *Cal*-Zahlen keine reelle Bedeutung; diese Temperaturen liegen jedenfalls über 1630°, und das ist auch die Temperatur, wo die Carbidbildung tatsächlich einsetzt Die für die Herstellung des Carbides wichtigen Erweichungstemperaturen von Mischungen aus CaC_2 mit CaO ergeben namlich, daß das Eutektikum mit etwa 30% CaO seinen *Schmelzp* bei 1630° hat, wie Abb 286 zeigt, der *Schmelzp* des reinen CaC_2 ergibt sich durch Extrapolation zu 2300° Man kann somit das Gleichgewicht der Reaktion I. + II nicht, wie ROTHMUND und RUDOLPHI es getan haben, als ein univariantes betrachten, sondern es hangt außer vom CO-Druck und der Temperatur auch von dem Mischungsverhaltnis der Schmelze ab.

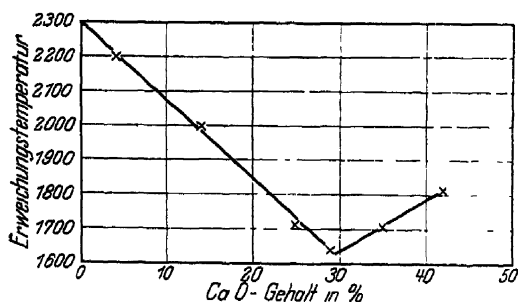
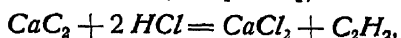



Abb 286 Erweichungstemperaturen von CaC_2 bei wechselndem Gehalt an CaO

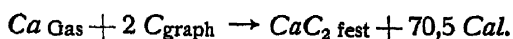
Mit dem Erstarren des Gemisches setzt schnell und vollstandig die Zerlegung des CaC_2 durch CO vom Atmosphärendruck in $CaO + C$ ein Wenn Gleichgewicht erreicht wird, kann das feste Produkt kein CaC_2 enthalten, das flussige dagegen erhebliche Mengen. Man wird bei merkbaren CO-Drucken ein Produkt bekommen, das nahe der Erweichungskurve liegt, z B bei 2200° ein solches von 95%, bei 2000° 85% u s w Bei sehr kleinen CO-Drucken sollte man auch unterhalb 2300° reines CaC_2 erhalten konnen, doch ist das bisher nicht gelungen. Wohl ist es oberhalb 2300° in einer Argonatmosphare moglich.

Die Bestätigung der nach NERNST (s o.) berechneten 78 *Cal.* versuchten RUFF und JOSEPHY (*Ztschr. anorgan. Chem.* **153**, 17 [1926]) auf dem Umweg über die Reaktion

$$CaC_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + C_2H_2,$$

für die sie 60,8 *Cal.* fanden, zu erzielen. Man braucht dazu die Bildungswärme des C_2H_2, die Auflösungswärme von *Ca* in *HCl*, die nach GUNTZ und BENOIT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 970; **178**, 219 [1923]) 129,8 ist, und den Wert $C_{am} \rightarrow C_{diam} + 3$ *Cal.* MIXTER (*Amer. Journ. Science (Silliman)* [4] **22**, 13 [1906]) erhielt aus der Zersetzungswärme des C_2H_2, kontrolliert durch die Verbrennungswärme, für $2\,C_{Russ} + H_2 = C_2H_2 - 53{,}9$, während der Durchschnitt sämtlicher Messungen von THOMSEN (Thermochemische Untersuchungen), BERTHELOT und MATIGNON (*Ann. Chim.* [6] **30**, 556 [1893]), PIER (*Ztschr. Elektrochem.* **16**, 898 [1910]) und MIXTER fur Diamant $-54{,}28$ ist. Daraus ergibt sich

$$Ca_{fest} + 2\,C_{am} = CaC_{2\,fest} + 14{,}5\ Cal,$$

fast gleich dem korrigierten Wert von FORCRAND, doch ganz abweichend von 78 *Cal* Für die Berechnung nach der VAN'T HOFFschen Reaktionsisochore wurde zunächst die spezifische Wärme von CaC_2 zu etwa 15,5 zwischen 20 und 500° bestimmt und ebenso hoch aus den Atom- und Molekularfrequenzen berechnet. Unter Benutzung dieser Zahlen erhält man nach der Isochore

$$Ca_{Gas} + 2\,C_{graph} \rightarrow CaC_{2\,fest} + 70{,}5\ Cal.$$

An der Zuverlässigkeit dieser Zahl ist nicht zu zweifeln. Dadurch wird die Zahl der vorletzten Gleichung aber nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß die Verdampfungswärme des *Ca* die Großenordnung 50 *Cal.* hat, die Bestimmungen schwanken zwischen 38 und 90 *Cal.* Dazu kann als Fehler die mangelnde Kenntnis über den Gang der spezifischen Wärmen mit der Temperatur kommen.

Nicht berücksichtigt ist bei den Zahlen von RUFF und FORSTER, daß auch die anderen Verunreinigungen, die zu etwa 7,5% zugegen sind, schmelzpunkterniedrigend wirken müssen. Die Kurve der Abb 286 stellt also einen Schnitt durch ein ternäres oder noch höheres System dar. Wenn nur $CaC_2 + CaO$ vorhanden wäre, wurde sich die Kurve nach rechts verschieben, so daß das Eutektikum bei etwa 32% *CaO* zu suchen ist, auch würde sich die Kurve nach oben verschieben, so daß der *Schmelzp.* des Eutektikums und der des reinen CaC_2 um 50—150° höher zu liegen käme. SCHLUMBERGER (*Ztschr. angew. Chem.* **34**, 213 [1926]), der hierauf aufmerksam macht, hat durch Herstellung der Mikrophotographien von 12 Mischungen zwischen 94 und 44% CaC_2 ein Bild über diese Verhältnisse zu gewinnen gesucht Bis zu 77% herab erkennt man deutlich Carbidkrystalle, das sekundar abgeschiedene Eutektikum laßt sich nicht auflosen, man erkennt es erst von 77% ab bis zu etwa 60%igem Carbid. Wider Erwarten sieht man bei den folgenden Carbiden keine im Eutektikum lagernden Kalkkrystalle, man erkennt sie erst bei 44% CaC_2 als weiße Nadeln. SCHLUMBERGER halt es fur möglich, daß die Krystallisationskraft des CaC_2 so groß ist, daß es sich auch im Eutektikum und unterhalb desselben noch zu Krystallen sammelt, man erkennt die CaC_2-Krystalle noch zwischen 60 und 44% deutlich

Einige thermochemische Daten aus neueren Messungen, die mit der Carbidherstellung (inkl normale Verunreinigungen) zusammenhangen, lieferten TIEDE und BIRNBRÄUER (*Ztschr anorgan Chem.* **87**, 129 [1914]) Calcium verdampft schon bei beginnender Rotglut. *Si* schmilzt bei 1400° und destilliert dabei, im Kohlenschiffchen entsteht *SiC*, das sich bei 1650° zersetzt, genauere Schmelzpunktbestimmungen (schwarze Temperatur) ergeben fur *Si* 1328° — *CaO* verdampft bei 1650° ohne Dissoziation Al_2O_3 schmilzt bei 1890° unter beginnender Verdampfung *MgO* verdampft bei 1900° ohne zu schmelzen, bei 2300° tritt Dissoziation ein $Al_2O_3 + C$ reagieren bei 1800° unter Gasentwicklung, die bei 1900—2000° sehr heftig wird, gelbes *Al*-Carbid destilliert Nach FISCHER beginnt die Bildung des *Al*-Carbides aber schon bei 1500° RUFF (*Ztschr. Elektrochem* **30**, 360 [1924]) findet fur zahlreiche Schmelz- und Siedepunkte ganz andere Werte, als sie bisher in der Literatur standen, er diskutiert die Grunde So z B. hat MOTT (*Trans Amer electrochem Soc.* **34**, 255 [1919], *Chem Ztrlbl* **1922**, III, 420) fur die Verdampfungstemperatur des *CaO* 3400° angegeben, sie liegt aber, wie der Carbidofen lehrt, viel niedriger

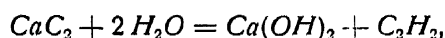
Von Interesse für den Carbidofen sind: $CaSiO_3$ schmilzt bei 1510°, CaO bei etwa 2570°, SiO_2 bei 1710°, Kohle bei 3900°, CaC_2 bei 2300°. Kohle siedet bei 3917°.

Verhalten des Calciumcarbides. Wie ERLWEIN, WARTH und BEUTNER (*Ztschr. Elektrochem.* **17**, 177 [1911]) fanden, erleidet das Calciumcarbid schon unterhalb 1000° eine Änderung, die sich durch Schwarzwerden und Sintern äußerlich erkennen laßt. Es verliert dabei seine Fähigkeit, Acetylen mit Wasser zu entwickeln, aber nicht die, N anzulagern. Da es keinen Wasserstoff entwickelt, enthält es kein freies Calcium. Die Autoren denken an die Entstehung eines Subcarbides. Die Umwandlung ist langsam, wird jedoch durch Zusatz von $NaCl$, $CaCl_2$, besonders stark durch CaF_2 gefördert, schon bei 800° ist sie merklich, bei 1250° enthielt ein Gemisch von 72%igem CaC_2 und CaF_2 (10%) nach 3stündigem Erhitzen kein CaC_2 mehr. Ergänzend finden BRINER und KUHNE (*Journ. Chim. physique* **12**, 432; *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 620 [1913/14]), daß, wenn man das Calciumcarbid in einem Rohr erhitzt, Calcium sich im kälteren Teil sammelt. Der Rückstand entwickelt noch Acetylen, aber keinen Wasserstoff, kann also weder Calcium enthalten noch Subcarbid sein. Ist Säure zugegen, so bleibt reiner Kohlenstoff Es handelt sich zweifellos um die reversible Reaktion $CaC_2 \rightleftarrows Ca + 2\,C$.

Über das chemische Verhalten des CaC_2 sei noch erwähnt: Trockener Wasserstoff reagiert nicht mit ihm, trockener Sauerstoff erst bei hoher Temperatur und verbrennt es zu $CaCO_3$ (VENABLE und CLARK, *Journ Amer. chem. Soc.* **17**, 306 [1895]), Chlor greift nur in der Hitze an, Brom energischer; die Masse erglüht und gibt $CaCl_2 + C$. Schwefeldampf gibt bei 500° CaS und CS_2. Ammoniak gibt $CaCN_2 + NH_4CN$, bei 750° quantitativ. Phosphor gibt Ca_3P_2, Arsen ebenso Ca_3As_2. Der Kohlenstoff scheidet sich in allen diesen Fällen als Graphit aus (FRANK, *Ztschr. angew. Chem.* **18**, 1733 [1905]). Silicium und Bor sind auch bei Weißglut wirkungslos, B_2O_3 gibt CaB_6 (GEELMUYDEN, *Compt. rend Acad. Sciences* **130**, 1026 [1900]). Gasformiger Chlorwasserstoff reagiert in der Wärme unter Erglühen. Alkohol wird bei 180° zu Calciumalkoholat umgesetzt. Na, Mg und Sn sollen bei Rotglut nicht mit CaC_2 reagieren, Eisen liefert über Rotglut eine *Fe-Ca*-Legierung

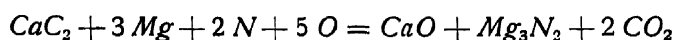
Daß Carbid außer Calciumoxyd auch Kohlenstoff löst, stellte KAHN (*Compt. rend Acad. Sciences* **143**, 49 [1906]) durch Erwärmen von Carbid mit Zuckerkohle fest; er kam bis zu 5,1%. Da er nur Stromstarke und Spannung angibt, jedoch nicht die Temperatur, lassen sich seine Tabellen nicht verwerten. Jedenfalls aber weiß man, daß die Lösungsfähigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Die Reduktionskraft des Calciumcarbides hat, abgesehen von der Herstellung von Acetylen (s d., Bd. **I**, 144),

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2,$$

vor allem fur die Reduktion von Metallen aus ihren Verbindungen und Erzen Anwendung bzw. Aufmerksamkeit gefunden; es entstehen dabei je nach der Natur dieser Metalle und den Arbeitsbedingungen die freien Metalle, Calciumlegierungen derselben, Carbide, ev Sulfide u s w Man kann übrigens nach SIEMENS & HALSKE (*D R P.* 220 486 [1908]) die Wirkung auf Wasser so leiten, daß H_2 gewonnen wird,

$$CaC_2 + 5\,H_2O \rightarrow CaO + 2\,CO_2 + 10\,H,$$

wenn man sie bei hoher Temperatur geschehen laßt, nach Absorption des CO_2 erhält man den H_2 in großer Reinheit Nach TINGLEY (*A P* 1 517 870) soll man in Gegenwart von N_2 bei gewöhnlichem Druck und 400—900° NH_3 bekommen, was nicht wahrscheinlich klingt Dagegen scheint es ROSSEL (*Compt rend. Acad. Sciences* **121**, 941 [1895]) gelungen zu sein, auf dem Umwege uber Magnesiumnitrid zu NH_3 zu gelangen:

$$CaC_2 + 3\,Mg + 2\,N + 5\,O = CaO + Mg_3N_2 + 2\,CO_2$$

Für die Technik kommt die Reaktion wegen des *Mg*-Preises nicht in Frage. Dem *Mg* ähnlich verhalten sich *Fe, Zn* und *Cu*.

Die Reduktion von Metallen kann sowohl *CO* wie CO_2 liefern. Die Diskussion darüber zwischen FROHLICH, NEUMANN und v. KUGELGEN (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 699 [1903]) konnte keine Entscheidung bringen, da beide entstehen müssen; in welchem Verhältnis, das entscheidet die Temperatur. VON KUGELGEN (*Ztschr Elektrochem.* **8**, 772, 781 [1902]; **9**, 411 [1903]; *Chem.-Ztg.* **24**, 1060 [1901]; **26**, 716, 1108 [1902], **27**, 743, 1026 [1903]) wies nach, daß man mittels CaC_2 fast alle Metalle außer *Mg* und *Ce* gewinnen kann, auch die Alkalimetalle, diese deswegen, weil sie durch Verdampfung aus dem Gleichgewicht verschwinden.

Die Oxyde von *Pb, Sn, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Mo* und *W* konnte WARREN (*Chem News* **75**, 2 [1897]) reduzieren, wobei meist *Ca*-Legierungen entstanden. Das durfte aber nicht in dieser Allgemeinheit richtig sein, denn Metalle, die Carbide geben können, tun dies meistens, wie MOISSAN an *Al, Mo, W, Ti, Si* nachwies. Das tritt auch bei den Alkalimetallen leicht ein, wie z. B. *Griesheim* (*D. R. P.* 138368) aus CaC_2 + Alkalifluorid bei Rotglut Alkalicarbide gewann. Steigert man die Temperatur, so destilliert das Alkalimetall ab. Bei Gegenwart von N_2 oder NH_3 entsteht Alkalicyanid. Aus den Hydroxyden soll man nach JAUBERT (*F. P.* 524804) durch CaC_2 unter Vakuum Legierungen von *K* und *Na* in gewollter Zusammensetzung erhalten können. Al_2O_3 soll man nach TUCKER und MOODY (*Ztschr. Elektrochem.* **8**, 83 [1901], *Journ. Soc. chem. Ind.* **20**, 290) nicht nur mit CaC_2, sondern auch mit einer Mischung von $CaO + C$ zu Metall reduzieren können, wenn man sie im Überschuß anwendet. Zu langes Erhitzen führt jedoch zu Aluminiumcarbid.

Uber die Reduktion von Erzen s. NEUMANN (l c.), VON KUGELGEN (l. c) und GEELMUYDEN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **130**, 1026 [1900])

Über die Metallreduktion s auch BULLIER und SOC CARB MÉT., *D. R. P* 118077 und 120969 [1899]. Nach VON KUGELGEN (l. c. und *Ztschr Elektrochem.* **7**, 541, 557, 573 [1901]) erhält man durch Überschuß von CaC_2 *Ca*-Legierungen, die *C* enthalten; sonst geben die Oxyde und Chloride oder Gemische der beiden bei *Pb, Cu, Zn, Sn, Mn, Ag, Ni, Hg, As, Bi, Cr, Mo, W, Fe, Na, K* selten Carbide, fast stets Metalle. — Dasselbe fand TARUGI (*Gazz. chim Ital.* **29**, I, 509 [1899]). Die Reduktion von *CuO* soll bei 430° beginnen und erst bei 1400° beendet sein.

Den Oxydreduktionen lehnt sich die Desoxydation des Stahls durch CaC_2 an. Die DEUTSCH-LUXEMBURGISCHE BERGWERKS- UND HÜTTEN A G. (*D. R. P.* 300012) erreicht das schon mit 0,5% CaC_2; es bleiben aber 0,2% *Mn* im Stahl. Die RÖCHLINGschen EISEN- & STAHLWERKE und RODENHAUSEN (*D R P.* 298847) geben das CaC_2 in flussigem Zustande zu Die Zufuhrungsrinnen sind mit Kohle, rein oder mit feuerfesten Stoffen gemischt, ausgekleidet, ebenso die mit Lichtbogen betriebene Einschmelzpfanne fur das CaC_2

Bei den Leichtmetallen würde das Oxyd als Ausgangsprodukt die Herstellungskosten zu stark belasten, weshalb man die Wirkung des CaC_2 auch auf andere Verbindungen prufte Die Reduktion der Chloride wurde BULLIER patentiert (*D. R. P.* 118177 [1899]), auch die der Carbonate, s auch NEUMANN (l c) und VON KUGELGEN (l c) Die Reduktion trockener Chloride von *Cu, Pb, Ag* und *Ni* beschreiben TUCKER und MOODY (l c) HODKINSON (*Journ. Soc chem. Ind* **33**, 445 [1914]) teilt mit, daß man zur Herstellung von Schwermetallen und ihren Legierungen mit Erdmetallen Flußmittel, wie Borax, Alkalisalze u s w., zusetzen muß, wenn der Schmelzpunkt des Produktes niedrig liegt, während für hoher schmelzende, wie *Ni* und *Mn*, das CaC_2 selber als Flußmittel genügt. Die Eisenmetalle nehmen etwas *C* auf. HACKSPILL und STAHLING (*E P.* 148122 [1920]) legen Wert auf die Gewinnung von Ruß neben dem Alkalimetall. $CaC_2 + 2\,KCl \rightarrow CaCl_2 + 2\,C + 2\,K$ Die Reaktion $MgCl_2 + CaC_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,C + Mg + 22{,}4\,Cal$ verlauft im Vakuum bei 1200° nach MATIGNON (*Compt rend. Acad Sciences* **172**, 381 [1921]) leicht und schnell,

MgO reagiert zwischen 1200 und 1300° langsam und unvollständig, die Wärmetonung ist $-8{,}4$ *Cal.* Die mit 1,1 *Cal.* pro *Mol.* verlaufende Reduktion von Mg_2OCl_2 verhalt sich ebenso. Die Ubertragung des Verfahrens in die Technik scheitert an der Apparatefrage; eiserne Reaktionskessel beulen sich ein. — SALVADORI (*Gazz. Chim. Ital.* **32**, II, 496 [1903]) erhielt bei der Einwirkung auf NH_4Cl in der Hitze $CaCl_2$, C, NH_3, C_2H_6, C_2H_2 und N_2. — Kaliumrhodanid soll nach SANDMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **15**, 543 [1902]) $CaS_5 + 5\,KCN + 2\,C$ geben.

Carbide der Schwermetalle lassen sich, wie DURAND (*Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 698 [1923]) berichtet und wie übrigens auch vorauszusehen war, auch durch Einwirkung von CaC_2 auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze erhalten, z. B.:

$$2\,CaC_2 + 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow CuC_2 + Cu(OH)_2 + 2\,CaCl_2 + C_2H_2$$

Mit verdünnter Essigsäure kann man das CuC_2 quantitativ aus dem Rückstand gewinnen. Ähnlich erhält man aus den entsprechenden Chloriden HgC_2, FeC_2, NiC_2, CoC_2, MnC_2. Das aus dem Acetat erhaltene PbC_2 ist grauweiß, in Wasser beständig, gibt mit Salzsäure C_2H_2. $AgNO_3 + CaC_2$ liefert einen explosiven Körper, wohl $Ag_3C_2NO_3$

Hier sei erwahnt, daß man statt des CaH_2, das zwecks Isolierung des Radiums zum Aufschließen der Sulfate benutzt wird, nach einer Mitteilung von EBLER und BENDER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **88**, 255 [1914]) besser CaC_2 verwendet. Hier schadet die Gegenwart von SiO_2 nicht, das bei Verwendung von CaH_2 eine Fehlerquelle darstellt. Die Reaktion ist $MeSO_4 + 4\,CaC_2 \rightarrow 4\,CaO + MeS + 8\,C$.

Stickstoff wird von Calciumcarbid bei höherer Temperatur gebunden unter Bildung von Calciumcyanamid (s d.).

HAEHN (*Arch. Pharmaz.* **244**, 234, *B.* **39**, 1702 [1906]) hat beobachtet, daß CaC_2 in der Kälte mit Monocarbonsauren C_2H_2, bei höheren Temperaturen jedoch Ketone gibt, unter Entwicklung von CO_2 und H_2O; durch letzteres entsteht nebenher C_2H_2

$$2\,R \cdot CO_2H + CaC_2 = R \cdot CO \cdot R + CO_2 + C_2H_2 + CaO$$

Läßt man Essigsäure langsam zu erhitztem CaC_2 fließen, so entsteht ein bei 60° konstant siedendes Gemisch von Aceton und reinem Alkohol Propionsäure gibt Diathylketon, Buttersaure Dipropylketon, Benzoesäure bei dunkler Rotglut und 20 *mm* Druck Benzophenon. — Reines Aceton soll mit CaC_2 außer C_2H_2 eine gelbe Flussigkeit geben, die Mesityloxyd enthalt, bis zu 50% Ausbeute. Anscheinend werden nach dieser Mitteilung nur Ketone kondensiert, die die Gruppe $-CO \cdot CH_3$ enthalten Nach *Davidson* (*Journ. Amer. chem. Soc* **40**, 397 [1918]) soll man bei der Einwirkung von Chlor auf CaC_2 unmittelbar Dichlorathylen bekommen. Ist Benzol zugegen, so entsteht Tolandichlorid, C_6H_5 $CCl \cdot ClC$ C_6H_5, mit Toluol bekommt man ein Ol. — Im Anschluß an die Gewinnung organischer Derivate beschaftigt sich POPE mit der wohl etwas mußigen Frage, ob CaC_2 ein organischer oder ein unorganischer Stoff ist. Er erhielt durch Einwirkung von Brom auf CaC_2 das Hexabromathan (C_2Br_6). Aus dem Na-Acetylid $NaHC_2$ entsteht durch CO_2 unter Druck des Na-Salz der Propiolsaure, HC C CO_2Na.

Eine Verwendungsart, die zu wenig Aufmerksamkeit gefunden hat, liegt in der Fahigkeit des Carbides, anderen Stoffen Wasser, selbst gebundenes Wasser, zu entziehen.

Fur das Trocknen physikalischer Apparate ist CaC_2 ebenso wirksam wie Natrium, fur die letzten Reste der Feuchtigkeit scheint es ihm sogar uberlegen zu sein Es eignet sich selbst fur die analytische Bestimmung von Feuchtigkeit, z B fur die Feuchtigkeitsbestimmung in neuerbauten Wohnungen, man hat Apparate konstruiert, an denen man am C_2H_2-Druck den Feuchtigkeitsgehalt von Baustoffen, von Mortel u. dgl unmittelbar ablesen kann In organischen Stoffen, wie Butter, Kakao u s. w, bestimmt man das Wasser, indem man sie in nichtwasserigen Losungsmitteln lost und die Losung mit CaC_2 behandelt Nach WEST (*Journ Ind. engin Chem* 8, 31 [1916]) ist diese Methode besonders bei solchen Substanzen angebracht, die beim Versuch, das Wasser durch Erhitzen abzutreiben, sich zersetzen oder verkohlen wurden, z. B. bei Sirup u. dgl. Auch DANNE hat gute Erfahrungen bei

der Entwasserung organischer Substanzen gemacht, desgleichen CANTZLER und ROTHSCHILD (*Ztschr. Unters Lebensmittel* **53**, 423 [1927]), die einen Apparat beschreiben, mit dem gute Ergebnisse auch bei der Wasserbestimmung in atherischen Olen und anderen flüchtigen Substanzen erzielt werden. Die Bestimmung von Krystallwasser in Salzen bedarf, wie MASSON (*Journ. chem Soc. London* **97**, 851 [1910]) fand, eines weiteren Studiums, denn es kommt, abgesehen von der Natur der Krystalle, sehr auf die Temperatur an, ob sie ihr Wasser ganz abgeben oder niedriger hydratisierte Salze liefern Na_2CO_3 und Na_2SO_4 geben ihre 10 H_2O sofort ab, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ gibt in der Kalte das Dihydrat, bei 100° Monohydrat $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ verliert bei 100° außer dem Krystallwasser auch Konstitutionswasser, und so fort.

Erwahnt sei in diesem Zusammenhange, daß die Eigenschaft des CaC_2, Stickstoff zu binden, es befahigt, ein Vakuum zu verbessern oder den N_2 aus anderen Gasen herauszuholen, z. B. zwecks Reinigung von Helium, Argon u s.w Am besten eignet sich dazu nach F FISCHER (*Ztschr. Elektrochem* **13**, 107; *B.* **40**, 1110 [1907]) eine Mischung von $CaC_2 + CaCl_2$, die nach BREDIG u. A (s auch Calciumcyanamid) N_2 am schnellsten absorbiert. Gleichzeitig werden die Sauerstoffreste im Gase unter Abscheidung von freiem C durch das CaC_2 gebunden Vorteilhafterweise wahlt man eine Temperatur von 800°

Die technische Herstellung des Calciumcarbides.

Ausgangsstoffe. Als Rohstoffe für die Carbidherstellung dienen Kalk und Kohle; auch kann man die Energie zur Erzeugung der Reaktionstemperatur dazu rechnen.

Der Versuch, Kalkstein statt des Kalkes zu verwenden, ist bisher stets ungunstig verlaufen. Nach der Gleichung $4\,C + CaCO_3 = CaC_2 + 3\,CO$ verbraucht man theoretisch 33% Kohle mehr und erhält 3mal so viel Gas wie mit Kalk. Letzteres würde die Ofenführung sehr erschweren, auch sonst wird behauptet, daß die Ausbeute mit Kalkstein unverhältnismäßig viel schlechter ist als mit Kalk. Der Mehrgebrauch an Kohlen, 92,5 *kg* statt 70 *kg* für 100 *kg* Carbid, während für das vorherige Brennen des Steines im Kalkofen etwa 10—12 *kg* gute Steinkohlen nötig sind, ist an sich nicht so bedenklich, weil obige Reaktion erst eintritt, wenn die Charge in die Schmelzzone kommt, durch die abziehenden heißen Gase ein großer Teil des Steins aber schon vorher gebrannt sein dürfte. Da aber hierdurch die dem Carbidofen zuzugebende Kohlerate unsicher wird, wird man lieber auf Verwendung von Kalkstein verzichten, selbst wenn es gelingen sollte, das in größerer Menge entweichende CO vollständig auszuwerten, wozu vorderhand keine Aussicht ist. Die Verwendung desselben zum Kalkbrennen ist mehrfach vorgeschlagen worden, z. B. durch PRICE (*A. P.* 904 991 [1904]), der dies durch Anbringung von Silos unmittelbar über dem Ofen, die die Mischung enthalten, anstrebt, wobei er die Ofenabgase in der Mischung zur Verbrennung bringt. — Zu berücksichtigen ist, daß das Gewicht und somit die Transportkosten des Kalksteines doppelt so groß sind als die des Kalkes.

Welche Kalksteinarten sich für die Gewinnung von Kalk für den Carbidofen eignen, laßt sich nicht ohne weiteres angeben Das erste Wort dazu hat die Analyse zu sagen. Ferner soll der Stein sich vollig durchbrennen lassen, ohne kleinkörnige Ware oder gar Staub zu liefern; totbrennen schadet nichts Die für Baukalk geeigneten Steine sind nicht immer gut fur Carbidkalk. Letzterer soll möglichst 94—96% CaO enthalten, der Stein also nur 2—3% Verunreinigungen, der Aschengehalt der verwendeten Kohle ist bei der Wahl zu berücksichtigen, ist sie aschenarm, so kann der Kalk unreiner sein. MgO und Al_2O_3 machen das Carbid zähflüssig, erschweren so das Abstechen, sie sind zu vermeiden. Bei ihrer Anwesenheit wurde gelegentlich SiO_2 zur Verschlackung vorgeschlagen, aber letzteres schadet dadurch, daß es im Ofen zu Si reduziert wird und dafur Kohle braucht Das Silicium verdampft größtenteils oder findet sich mit dem Eisen, dessen Zusatz RATHENAU empfahl (*D. R. P* 122 266 [1900]), als $FeSi$ im Carbid, das den Marktwert herabsetzt. Das gleiche gilt vom Eisenoxyd, das reichlich nur in sehr schlechten Kalksteinen vorkommt. Gips wird zu Sulfid reduziert, das sich im Acetylen als H_2S wiederfindet, bei der Verwendung des C_2H_2 zu Brennzwecken zu SO_2 oxydiert wird und Brenner und Apparate angreift. Doch hat man heute so wirksame Reinigungsmassen fur das C_2H_2, daß der Gipsgehalt des Kalksteins weniger Beachtung

verdient. Am gefährlichsten als Verunreinigungen sind Phosphor und Arsen. Nach den Normen des DEUTSCHEN ACETYLEN-VEREINS darf das C_2H_2 wegen der Gefahr der Selbstentzündung nicht mehr als 0,04% PH_3 enthalten, von AsH_3 noch weniger, da dieser zudem noch giftig ist. Bei der chemischen Verwendung des C_2H_2 müssen sie vollig entfernt werden. Diesen 0,04% PH_3 entsprechen ungefähr 0,006% P im Kalkstein.

Im allgemeinen sind es die Kalksteine der Juraformationen, u. zw. des weißen Jura, die sich fur Carbidkalk eignen, auch Ablagerungen spaterer Epochen, wie Kalktuff u a; doch reicht eine rein geologische Beurteilung nicht aus Wiewohl der grauschwarze Stein der Kalkalpen, z B im Wallis, keine Versteinerungen enthalt, ist sein Phosphorgehalt nicht immer klein genug; oft findet man wenige hundert Meter neben einem Bergstock aus brauchbarem Stein weite Strecken mit viel zu viel P. Der β-Kalk des weißen Jura ist meist gut, oft aber wieder enthalt er nur 90–94% $CaCO_3$. Der α-Kalk ist stets zu unrein, γ-Kalk zu reich an Conchylien und an P δ- und ε-Kalke des weißen Jura enthalten in sehr variablen Mengen Kieselsaurenester In allen diesen Fallen muß also die Durchschnittsanalyse entscheiden, ob das Vorkommen brauchbar ist

Als Kohle kommen Anthrazit, Koks und Holzkohle in Frage. Anthrazit hat den Fehler, daß es Gase liefert, die für die Carbiderzeugung nutzlos, entweichen. Holzkohle würde wegen ihrer Porosität und weil sie sich schnell in geschmolzenem Kalk löst, das geeignetste Material sein, zumal da ihre elektrische Leitfähigkeit nicht groß ist. Sie ist aber zu wertvoll und kommt nur da in Frage, wo ihr Abtransport für andere Zwecke zu teuer ist. Die gegebene Kohlenform ist der Koks. In großen Mengen erhältlich, ist er meist billiger als andere Kohlenarten Sein Fehler ist der hohe Aschengehalt, da Koks unter 10% nicht immer aufzutreiben ist, und seine elektrische Leitfähigkeit, die eine Stromverstreuung im Ofen zuläßt und somit die für die Carbiderzeugung nötige Warmekonzentration beeinträchtigt. Man kann diesen Übelstand abschwächen, indem man ein Gemisch von Anthrazit und Koks wählt. Unerklärt ist, daß in dem Koks 0,01–0,02% Phosphor zulassig ist, ohne daß das Carbid den vorgeschriebenen P-Gehalt überschreitet, wie überhaupt die Verunreinigungen des Kokses weniger in das Carbid eingehen sollen, als die des Kalkes; bewiesen ist dies nicht. Nach ZUHL & EISEMANN (*D R P.* 125 208 [1900]) kann man durch Zusatz von Mn-Verbindungen S und P verschlacken oder durch Schwermetalle binden. Daß die Preisfrage bei der Wahl der Kohlenart eine Hauptrolle spielt, ist selbstverständlich.

Es war vorauszusehen, daß man vielfach mit der Einfachheit der Mischung nicht zufrieden war, und daß man auch versucht hat, allerlei Abfallprodukte dem Carbidofen zuzumuten. Es hat keinen Zweck, alle Vorschläge zu registrieren, zum Teil sind sie so, daß man sich mit ASKENASY darüber wundert, daß nicht auch Mandeln und Rosinen hinzugefügt wurden Ein typisches Beispiel dafür finden wir in zahlreichen Patenten von HARTENSTEIN (*D. R. P.* 184 095, 185 324, 189 224 [1906], *D. R. P.* 202 954; *E P.* 12465 [1906]; *D. R. P.* 205 259/61, 205 578, 206 176 [1907]; *E. P.* 20647–20654; *A. P* 971 445, 966 542), die nicht nur feingemahlene Mischung empfehlen, sondern auch Zuschläge, die sich über die halbe anorganische Chemie bewegen, um gewisse Zwecke zu erzielen, wie z. B den Phosphor zu hindern, in das Produkt einzugehen, u. a. Die Vorschläge sind zum Teil ebenso unbegreiflich wie die Tatsache, daß sie in Deutschland patentiert wurden. Nach diesen Patentschriften gelingt es schließlich, das Carbid als porzellanähnliche Masse zu Barren, Platten u. s. w. zu formen und zu walzen.

Torf oder andere humusartige Stoffe statt des Kokses verwenden EHRENBERG und Genossen (*D. R. P.* 421 268), sie brikettieren die Mischung mit Kalk, verkoken und fuhren das Produkt dem Carbidofen zu. Nach FÉRON (*E. P.* 529 084 [1920]) soll die Acetylenausbeute um 12% großer werden, wenn man statt des Kalkes gebrannten Dolomit verwendet, das Gemisch von CaC_2 und MgC_2 soll sich fur die Herstellung von Cyanamid und anderen Carbidabkommlingen gut eignen.

Betreffs der Vorbereitung der Mischung für den Carbidofen sind vielleicht diejenigen Vorschläge beachtenswert, die auf eine billige Vorwärmung hin-

zielen, sei es dadurch, daß man das Kalkofenprodukt in der gleichen Hitze in den Carbidofen führt oder daß man die Mischung unter Ausnutzung der Abgase des Carbidofens vorwärmt. Zu bedenken sind dabei die Schwierigkeiten des Transports der heißen Mischung. Einige Ausführungsformen dafür oder sonstige Vorschläge zur Vorbereitung der Beschickung sind.

SEYMOUR (*A P* 916 495 [1905]). Vorwärmen mit Gebläseluft so hoch, daß die Reaktion schon beginnt und die elektrische Energie nur zur Fertigstellung des Produktes dient. – ELECTRIC FURNACE PRODUCT Co (*Norw. P.* 37 103 [1917]) verkokt Formsteine aus Kalk und Kohle enthaltendem Material in einem Trommelofen – BECKET (*E P* 143 872/73) macht Briketts aus $Ca(OH)_2$ und nicht verkokter Kohle (mit 30–36% flüchtigen Bestandteilen) ohne Bindemittel, verkokt nun unter Gewinnung der Destillationsprodukte – BASSET (*E. P* 159 201 [1921]; *Schw. P.* 95230 [1920]) führt CaO oder $CaCO_3$ mit Kohle durch einen Drehrohrofen und erhitzt mit Ölstaub und vorgewärmter Luft so hoch, daß nur CO entsteht – ALBY UNITED CARBIDE FACTUR. und MITCHLEY (*E. P.* 172 685 [1920]) mischen Kalkstein mit Pech, Öl od dgl und erhitzen in einer Kammer oder Retorte auf 700° – REID (*D. R P* 396 941; *E P.* 185 135 [1921]; *A. P* 1 434 451, 1 445 644 [1920]; *A. P* 947 849, 968 079, 968 603, *Ztschr Elektrochem.* **17**, 120 [1911]) stellt die Temperatur von 1500° unter Patentschutz, ferner die Benutzung der Carbidofengase dazu – CATANI (*A P* 918 419, *Ztschr. Elektrochem* **15**, 670 [1909]) überzieht die Kohle, bevor sie mit dem Kalk gemischt wird, mit gelöschtem Kalk, desgleichen auch die Elektroden. – Die Absicht von PATART (*F P.* 605 530), bei der Verkokung der Kohle mit den Ofengasen Methanol zu gewinnen, ist wohl nicht sehr ernst zu nehmen. – LEEDE (*D R P* 113 674 [1898]) verkokt zunächst eine Mischung von CaO mit Teer, Pech u dgl. Solches Gemisch erhitzt PICTET (*D R. P* 97711 [1896]) zunächst mit Knallgas auf 2300°, bevor es in den elektrischen Lichtbogen kommt. – LANDIN (*D. R. P.* 108 548 [1897]) setzt zur Erhöhung der Schmelzflüssigkeit noch $CaCl_2$ oder CaF_2 zu.

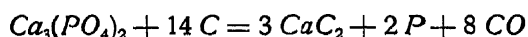
Über den Zerkleinerungszustand der Beschickung wird heute kaum noch diskutiert. Hätte man früher den Vorgang im Ofen genauer gekannt, daß nämlich der Kalk schmilzt und sich die Kohle in ihm unter Carbidbildung löst, so wäre man in Anbetracht der großen Gasmengen, die bei der Reaktion entstehen, kaum je auf eine staubförmige Mischung verfallen Die ungeheuren Mengen Mischung, die das Gas mit sich fortriß, erzwangen energisch den Versuch, mit gröberer Körnung auszukommen, anscheinend an verschiedenen Orten gleichzeitig. Wie BIRGER-CARLSON (*Ztschr. Elektrochem.* **6**, 324 [1900]) betont, wäre eine innige Mischung, also Verwendung stark zerkleinerter Rohstoffe, dann nötig, wenn die Temperatur, bei der die Bildung beginnt, im Ofen nur knapp erreicht würde — sie liegt aber weit unter der Ofentemperatur — oder wenn keiner der Bestandteile flüssig werden konnte — doch sowohl Kalk wie auch das Kalk-Carbid-Gemisch schmelzen beide unterhalb der Ofentemperatur —, ferner wenn weder Kohle im Kalk noch Kohle und Kalk im geschmolzenen Carbid löslich wären — sie sind es aber.

Die Art des elektrischen Stromes, ob Gleichstrom oder Wechselstrom, Einphasen- oder Drehstrom verwendet wird, ist deshalb gleichgültig, weil er nur zur Erzielung der nötigen Temperatur dient, eine elektrochemische Wirkung nicht ausübt. Es kommt nur die JOULEsche Wärme in Betracht, $W = e \cdot i$ LEE und BEYER (*Ztschr Elektrochem.* **13**, 701 [1907]) stellten das im Versuchsbetrieb fest, und die Technik bestätigt es. Das Abreißen der Bogen, das bei Wechselstromlichtbogen zwischen Metallelektroden eine höhere Spannung bedingt, deren der abgerissene Bogen für seine Wiederbildung bedarf, spielt im Carbidofen keinerlei Rolle — Gleichstrom, der im übrigen einen besonders ruhigen Gang des Ofens gibt, kann überhaupt nur in Frage kommen, wenn Stromgenerator und Carbidofen dicht benachbart stehen, man also die Maschine auf die gewünschte Ofenspannung baut und keine Transformation nötig hat Bei Gleichstrom fällt die Phasenverschiebung fort, vor der man sich zeitweise mehr gefürchtet hat, als sie es wert war. Selbst bei ungünstigen Umständen wird cos φ kaum je kleiner als 0,8 sein, meist bedeutend günstiger.

Für Dreiphasenstrom baut man den Ofen 3herdig, mit 3 Elektroden, kann aber auch bei Dreieckschaltung einen einzigen großen Sumpf erzielen Bei Zweiphasenstrom kann man die beiden Phasen auf zwei räumlich getrennte Öfen arbeiten lassen oder auf einen Ofen mit 4 Elektroden Bei Gleichstrom oder Einphasenstrom führt man den Ofen am besten 2herdig aus, bei kleinen Strommengen 1herdig Drehstrom ist für große Öfen das Gegebene

Inwieweit die Verwendung des Induktionsofens von ERLWEIN und ENGELHARDT (*D. R. P.* 206 175 [1907]) in die Praxis Eingang gefunden hat, ist nicht bekannt. In der Rinne befindet sich ein Ring aus leitender Kohle oder besser aus geschmolzenem Carbid, der die Induktionsströme sofort aufnimmt. Er wird sehr schnell so heiß, daß die auf ihm liegende Mischung alsbald in Reaktion tritt. Die Vermeidung von Elektroden ist natürlich ein wesentlicher Vorteil, ebenso, daß die Temperatur einheitlich ist und nicht an den Elektroden viel höher als notig. Wärmeverluste werden vermieden, auch ist die Löslichkeit des CaO im CaC_2 kleiner bei niedriger Temperatur. Für große Einheiten eignet sich das Verfahren aber wohl nicht.

Verfahren. Von verschiedenen Verfahren kann man bei der Fabrikation des Carbides nicht eigentlich sprechen, es sei denn, daß man die beiden Betriebsarten, Block- und Abstichbetrieb, als verschiedene Verfahren betrachten will. Das Verfahren besteht bei beiden in der Erwärmung der Kalk-Kohle-Mischung auf die für das Schmelzen des Kalkes nötige Temperatur und dauernder Zufuhr der für die Umsetzung nötigen Wärmemengen. Immerhin liegen einige zum Teil merkwürdige Vorschläge vor, um etwas gegen die Einfachheit des Verfahrens zu tun. So vereinigt INTERNATIONAL NITROGEN CO. (*A. P.* 1 494 130 [1921]) die Carbidherstellung mit einer Metallgewinnung, indem sie Erz, Kalkstein und verkokbares Material mischt, erhitzt, die Schwelgase gewinnt und den Rückstand zur Herstellung von CaC_2 und Metall im elektrischen Ofen verschmilzt, und ahnlich mischt FEDERAL ABRASIVES CO. SiO_2 bei, um $FeSi$ und CaC_2 gleichzeitig zu gewinnen. — BAKER (*D. R. P.* 126 492 [1900]) verwendet Calciumborat (Pandermit) als Ausgangsmaterial und gewinnt neben dem CaC_2 das Borid eines zugesetzten Metalles. — HILPERT und FRANK (*D. R. P.* 92838 [1896]) wollen gleichzeitig P abdestillieren:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 14\,C = 3\,CaC_2 + 2\,P + 8\,CO$$

Die Art der Beschickung des Ofens hat sich in den letzten beiden Jahrzehnten ziemlich vollständig vom Handbetrieb abgewendet, wiewohl dieser immer noch der sicherste ist. Die auf dem Podium befindlichen Arbeiter warfen die Mischung, die mit Paternosterwerken oder anderen Transportmitteln hinauf befordert wurde, mit Schaufeln dorthin, wo sie erfahrungsgemaß nötig war, wo sich der Schmelzherd nach oben zu öffnen drohte oder wo sich der Lichtbogen zu sehr nach oben zog. Durch richtigen Zuwurf und sachgemaßes Schüren mit Eisen- und Holzstangen wurde erreicht, daß die Oberfläche niemals richtig glühend wurde und daß auf ihr die Vergasung völlig gleichmäßig war. Die Arbeit auf dem Podium ist aber so unangenehm, daß sie mehr und mehr mechanisiert wurde. Fur die Beforderung der Mischung sowohl auf das Podium wie auch zum Ofen hin sollte man alle Methoden vermeiden, bei denen das Material rutscht, denn Koks ist ein vorzüglicher Schmirgel, Schneckenrinnen, Stoßrutschen u dgl sind schnell durchgerieben. Paternosterwerke, in denen das Material in kleinen Wagen fährt, in die es unmittelbar aus den Silos in richtigem Gewichtsverhaltnis mittels einer Entleerung mit automatischer Waage eingeladen wird, haben sich am besten bewahrt Für die Zufuhrung zu den richtigen Stellen des Ofens, namlich dicht an die Elektroden, gibt es eine ganze Reihe von mechanischen Einrichtungen, deren feststehender Teil schrage Fallrinnen sind, die leicht ausgewechselt werden konnen, wenn sie durchgescheuert sind. Diese Rutschen versieht z. B. MOHR (*D. R P.* 345 852, 345 854 [1918]) mit Wurfschaufeln, die so geleitet werden konnen, daß das Material dort hinfliegt, wohin man es gerade haben will. Andere lassen das Mundstück der Rutsche pendeln, um die Beschickung gleichmäßig zu verstreuen, andere wieder bringen Kolben zum Stochern an, die aus der Entfernung gehandhabt werden konnen und das Material nach Bedürfnis auf dem Ofen verschieben. Die BAYRISCHEN STICKSTOFFWERKE und MEGUIN & CO. (*D. R. P.* 328 358) beschreiben eine Beschickungs-

vorrichtung mit Lademulde. ROGATZ (*A. P.* 1 422 135 [1921]) führt das Rohmaterial von der Seite herzu, u. zw. unterhalb der oberen Kruste.

Daß das beschickte Gut unmittelbar neben den Elektroden am heißesten ist und infolgedessen die Elektroden selbst stark in Gefahr kommen, sich an der Reaktion zu beteiligen, ist wegen des hohen Preises des Elektroden ein die Kostenrechnung stark belastender Übelstand. Deshalb regelt die BOSNISCHE ELEKTRIZITÄTS-A.-G. (*D. R. P.* 283 276 [1913]) die Zufuhr so, daß die Elektrode von einer kalkarmen, diese von einer entsprechend kalkreichen Schicht umgeben ist. Eine ähnliche getrennte Beschickung hat auch PETERSSON (*D. R. P.* 194 880, 195 189, 223 509, 238 976) vorgeschlagen; doch umschichtet er die Elektrode nur mit Kohle und umgibt diese Schicht mit Kalk; die Umsetzung findet dann an der Trennungsfläche der beiden Schichten statt. Dazu wird nach einem anderen Patent Luft in den Kalk geblasen, um dort das aus der Reaktionszone kommende CO zu verbrennen und den Kalk so vorzuheizen. Nach der Erfahrung der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄTS-A.-G. (l. c.) bekommt das Carbid dann leicht Kohleneinschlüsse; auch wird der Widerstand und damit die Stromkonzentration an der Elektrode zu klein. Man muß für die für die nächste Umgebung der Elektrode bestimmte Mischung höchstens doppelt so viel Kohle geben, als der Reaktionsformel entspricht; der Überschuß schwankt zwischen 30 und 80% je nach Größe des Schmelzherdes, Kohlenart und sonstigen Arbeitsbedingungen. Bei solcher Arbeitsweise ist der Elektrodenverbrauch sehr klein, die Wärmekonzentration an der Elektrode bleibt günstig.

Blockbetrieb. Ob man Blockbetrieb oder Abstichbetrieb vorziehen soll, ist längere Zeit Gegenstand heftiger Diskussionen gewesen, so lange, bis man den Abstichbetrieb gelernt hatte. Beim Blockbetrieb läßt man die geschmolzene Masse zu einem möglichst großen Block anwachsen, unterbricht, setzt einen neuen Block an und holt aus dem alten das brauchbare Carbid durch Zerschlagen und Sortieren heraus. Das Carbid ist besser auskrystallisiert, also ansehnlicher als das Abstichcarbid, ist auch im allgemeinen reicher an Gas, weil der Umstand, der die Herstellung von hochlitrigem Carbid im Abstichbetrieb erschwert, die Zähflüssigkeit, beim Blockbetrieb nicht stört. Da es sich aber ergeben hat, daß zu reiches Carbid bezüglich der Stetigkeit und Sicherheit der Gasentwicklung durchaus dem gewöhnlichen von 80—85% CaC_2 nicht vorzuziehen ist, bleibt kein Vorteil auf seiten des Blockbetriebes übrig. Dieser ist aber teurer, Material- und Energieausbeute sind geringer, die Löhne sind höher, und er wird deshalb kaum noch irgendwo angewendet

Die im Zusammenhang mit den Namen BULLIER, SCHUCKERT, GIN und LELEUX, SIEMENS & HALSKE, LONZA und den Fabriken Meran, Jajce, Gampel, Hafslund, Lechbruck u. a. in der älteren Carbidliteratur genannten Öfen waren Blocköfen, u. zw. fahrbare, kastenförmige Eisentiegel, die mit Kohlenplatten ausgelegt wurden und für die Herstellung von je 300—400 *kg* Carbid zu dienen hatten Die unten im Kohlenboden eingebetteten Stromanschlüsse boten eine besondere Schwierigkeit und waren Gegenstand sorgfältiger Geheimhaltung. Der Zusammenbau eines guten Ofens war überhaupt nicht einfach und war teuer Man findet ähnliche Öfen noch heute in anderen Betrieben, wo aus bestimmten Gründen auf Abstich verzichtet werden muß, z B für Ferrowolfram, Ferrotitan u. dgl Man speiste mehrere hintereinandergeschaltete Öfen mit demselben Generator oder verteilte je eine Stromphase auf einen Ofen Im allgemeinen begnügte man sich zuerst mit Öfen von etwa 400 *kW* Das Carbid bedeckt den Boden, erstarrt aber dann, weil es wegen seiner verhältnismäßig guten Leitfähigkeit zu wenig JOULEsche Wärme aufnimmt Man erhielt nicht mehr als 3,5—4,2 *kg* Carbid pro *kW*-Tag.

Die Schwierigkeit des Anschlusses auf dem Boden des Ofens wurde überwunden, als man zu den Serienöfen überging, d. h. beide Elektroden von oben regulierbar in den Ofen hängte, wobei, wenn die Elektroden weit genug

auseinanderhingen, unter jeder Elektrode ein Block entstand. Die Ausbeute wurde 10—15% höher als in den Einelektrodenöfen; man konnte die Serienöfen auch größer bauen, bis zu 700 *PS*; jede Ofenreise gab bis zu 1000 *kg*. Die Serienöfen sind der Übergang zu den heutigen Abstichöfen.

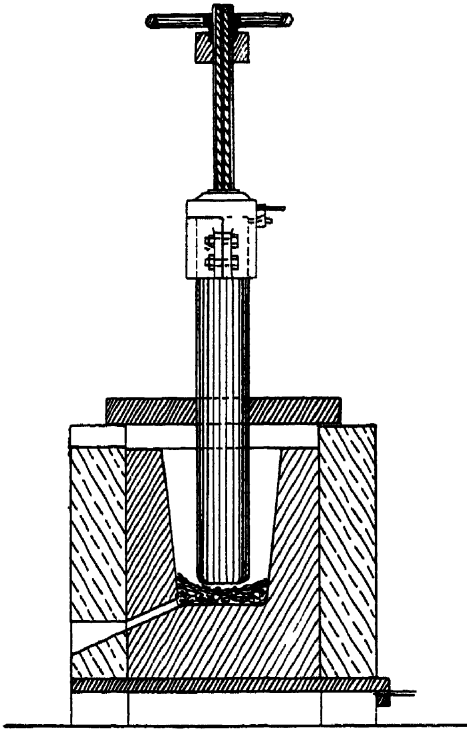



Abb 287. WILSON-Ofen I.

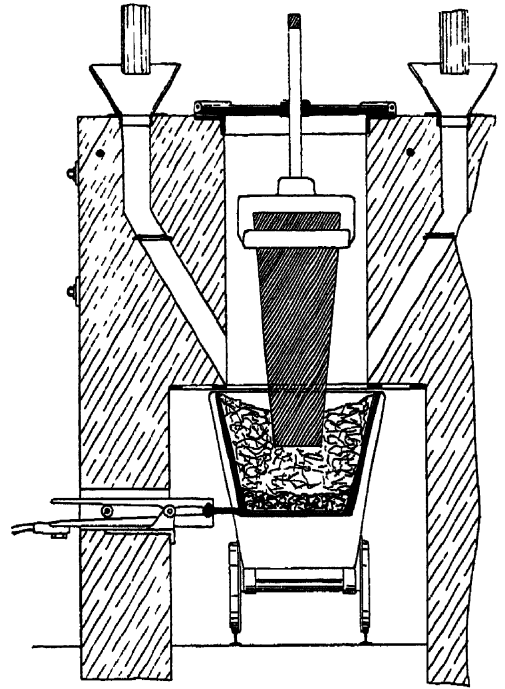



Abb 288 WILSON-Ofen II

Selbstverständlich hatte man zuallererst versucht, das Carbid aus dem Ofen durch Abstich herauszuholen; die ersten Abstiche gelangen auch, doch nicht die späteren Die Schmelze war zu zähflüssig geworden und ließ sich in den kleinen Ofen nicht genügend flüssig schmelzen. Als Ursache der Zähflüssigkeit wurden die Verunreinigungen, besonders Al_2O_3 und MgO, erkannt, die zusammen mit SiO_2 und anderen Stoffen zudem noch Schlacken bildeten. Erst als man deswegen reinere Rohstoffe bevorzugte, und weil man gleichzeitig lernte, größere Öfen zu bauen und zu betreiben, konnte man wieder zum Abstichbetrieb zurückkehren.

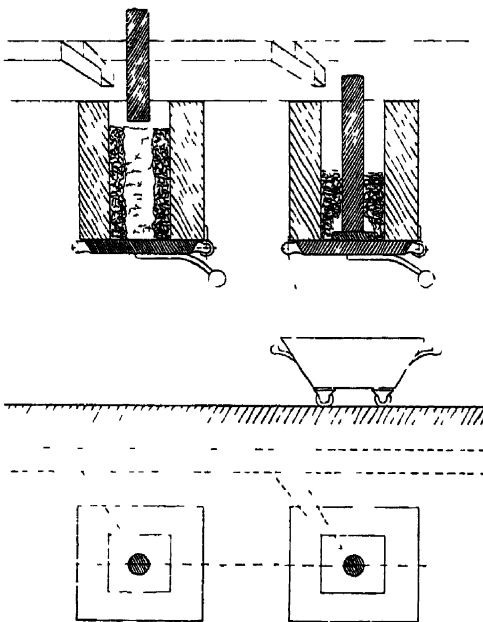



Abb 289 BULLIER-Ofen

Bauart der Blocköfen und der Betrieb damit hat demnach nur noch historisches Interesse, demzuliebe einige Abbildungen gegeben seien.

WILSONS erster Ofen (Abb. 287) bestand aus einem ausgehohlten Kohleblock, der auf einer den Strom zuführenden Eisenplatte stand Die Elektrode hing von oben in den Kohlentiegel, die Stromlinien gingen also durch die ganze Beschickung, auch nach den Seiten. WILSON brachte ein Abstichloch an, gab aber, wie Abb. 288 zeigt, in späteren Öfen das Abstechen auf. Die untere Stromzuführung war, wenigstens nach der Abbildung, mehr als mangelhaft, wird in Wirklichkeit auch wohl anders gewesen sein.

Der von der SOCIÉTÉ DES CARBURES MÉTALLIQUES in Vallorbe benutzte BULLIER-Ofen (Abb. 289) hatte eine Bodenplatte, die den Strom zuleitete und an einem Scharnier sich herunterklappen ließ, um den Ofen zu entleeren.

Einen alten Nürnberger Blockofen, bis 1906 in Gampel, Jajce, Hafslund in Betrieb, für 300 *kW*, zeigt Abb. 290. Der Tiegel *T* ist durch Ringaufsatz *A* nach oben verlängert. Der Strom geht von der

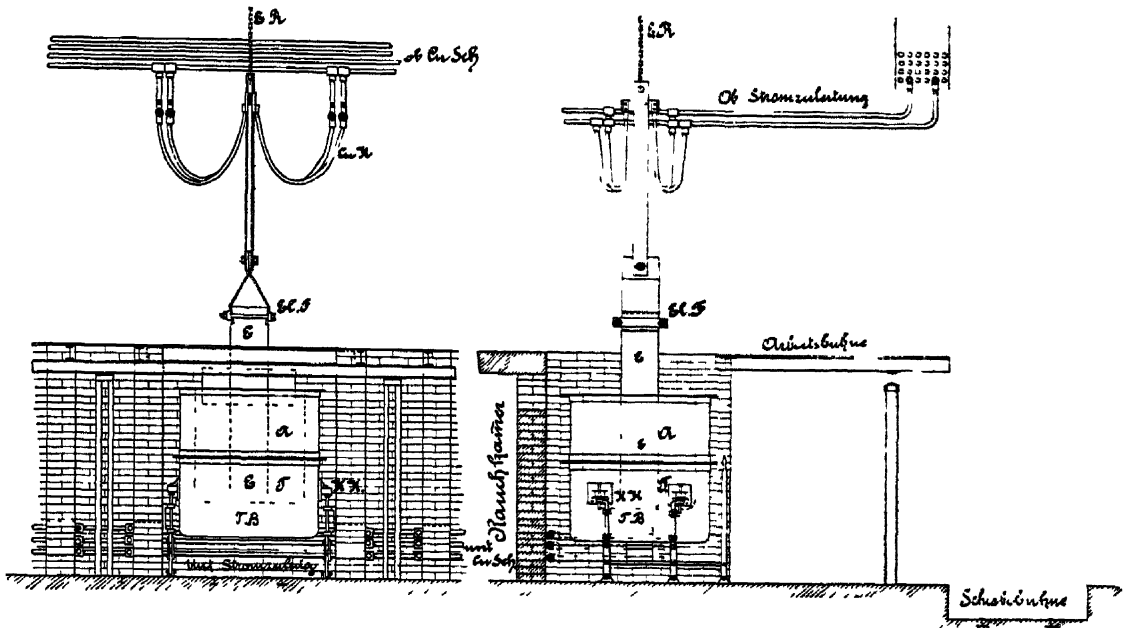



Abb. 290. Alter Nürnberger Blockofen.

oberen Kupferschiene *ob Cu Sch* durch die Kupferkabel *Cu K* zur Elektrode *E* durch den Tiegelboden *TB* und die Kegelkupplung *KK* zur unteren Kupferschiene *unt. Cu Sch.* Die Aufhängung der Stromzuleitung zeigt schon die Konstruktion, wie sie bei den heutigen großen Öfen vielfach angewendet wird. Den Übelstand bei allen derartigen Öfen, bei denen eine Elektrode im Boden oder

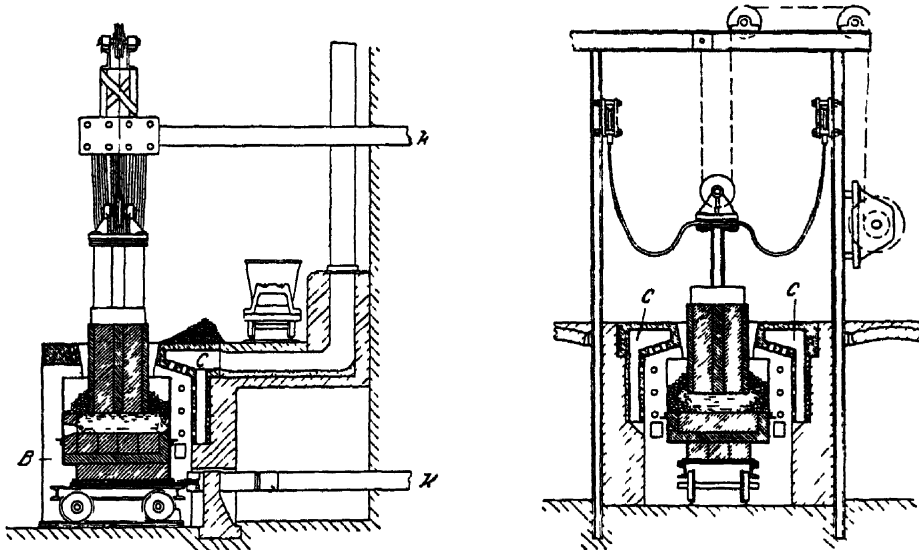



Abb. 291 und 292. Alter Meraner Carbidofen.

an den Seiten liegt, der darin besteht, daß der Strom mit der Zeit die Ofenwände annimmt und sie zum Schmelzen oder Vergasen bringt, bekämpft PETERSSON durch eine besonders geartete Zuführung des Rohmaterials oder durch bewegliche Teile, die das Material möglichst dicht an die Elektroden heranschieben (s. S. 761).

Der alte Meraner Carbidofen ist in Abb. 291 und 292 dargestellt. Abb. 293 und 294 stellen einen schwedischen Ofen für 400–800 *kW* dar. Charakteristisch für alle diese Öfen ist, daß die Stromzuführung durch den Boden erfolgt, während die andere Elektrode frei in den Ofen hängt. Der Serienofen (Abb. 295), für 450 *kW* bestimmt, umgeht den Nachteil der unteren Stromanklemmung

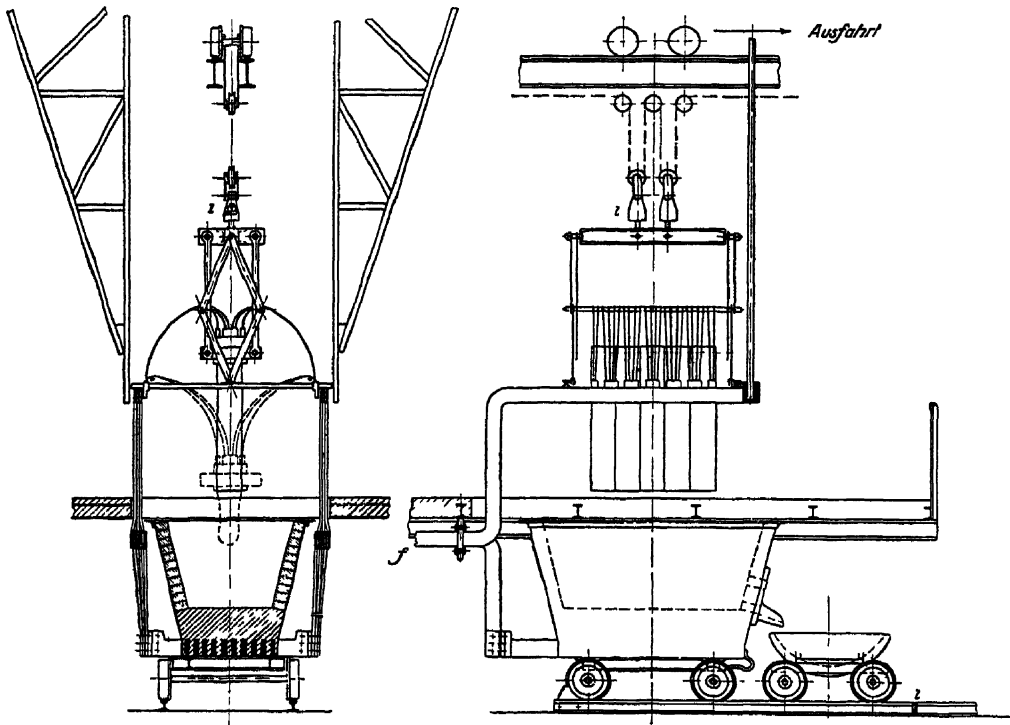



Abb. 293 und 294 Schwedischer Carbidofen

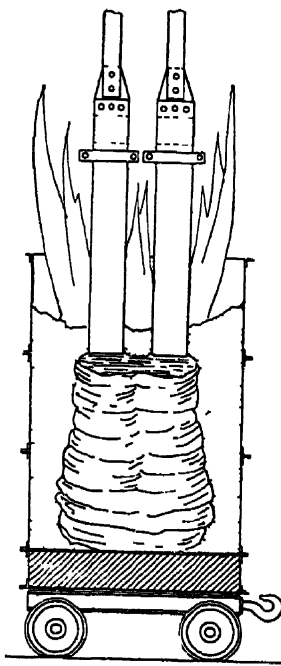



Abb. 295
Serien-Carbidofen

Abb 296 zeigt einen großen Gleichstrom-Serienofen fur 3000 *kW* mit den Stromanschlussen, der als Ubergang zu den neuen Carbidofen angesehen werden kann

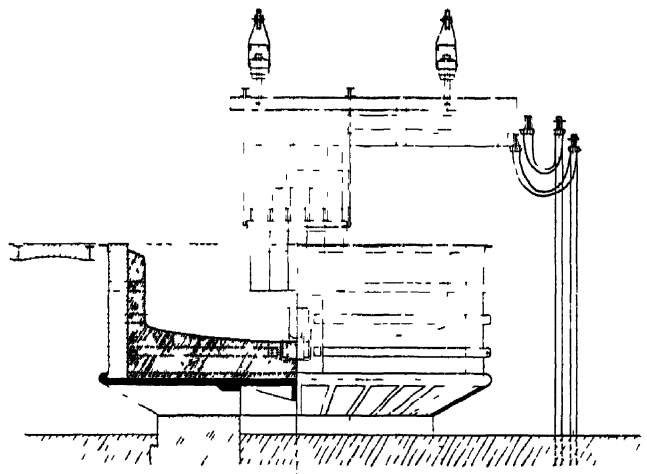



Abb. 296 Gleichstrom-Serienofen fur 3600 *kW*.

Bei allen diesen Öfen liegt das untere Ende des entstehenden Blocks fest; er wächst nach oben und dementsprechend müssen die Elektroden, wie z. B. in Abb. 295, fortlaufend höher gezogen werden. In Amerika hat man stellenweise den umgekehrten Weg beschritten, die Elektroden bleiben in gleicher Höhe

stehen, und der Block wird langsam seinem Wachsen gemäß unter den Elektroden fortgezogen. Das läßt sich ausfuhren, wenn der Block nicht zu einem zylinderartigen Gebilde mit senkrechter gerader Achse wird, sondern mit einer gebogenen Achse, einem zu einem Halbkreis gebogenen Stab vergleichbar. Genannt sei der Drehofen von BRADLEY (*D. R. P.* 98708), mit Blockbetrieb mit nur einer Elektrode, bei dem die andere Stromanklemmung durch Kollektor und Bürste geschah Einen solchen Ofen mit zwei Elektroden konstruierte HORRY (*D. R. P.* 98974). HABER (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 368 [1903]), der 70 solche Ofen in Betrieb sah, schildert Aufbau und Arbeit damit.

Die Form des Ofenkörpers selber ist, stark schematisiert, aus Abb 297 erkennbar. Man denke ihn sich an irgend einem rotierenden Gebilde, z B. an einem Ringe, befestigt, der, wie Abb. 298 zeigt, mittels Schnecke und Zahnrad gedreht werden kann. Die Wandung des Ofenkörpers ist, wie in Abb. 298 angedeutet, aus einzelnen Platten zusammengeschraubt, die einzeln rechts ab- und links

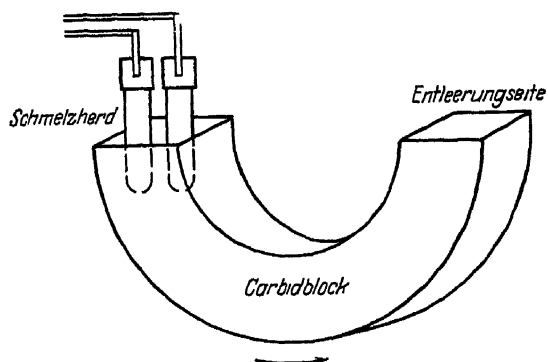



Abb. 297
Schematische Darstellung des HORRY-Ofens

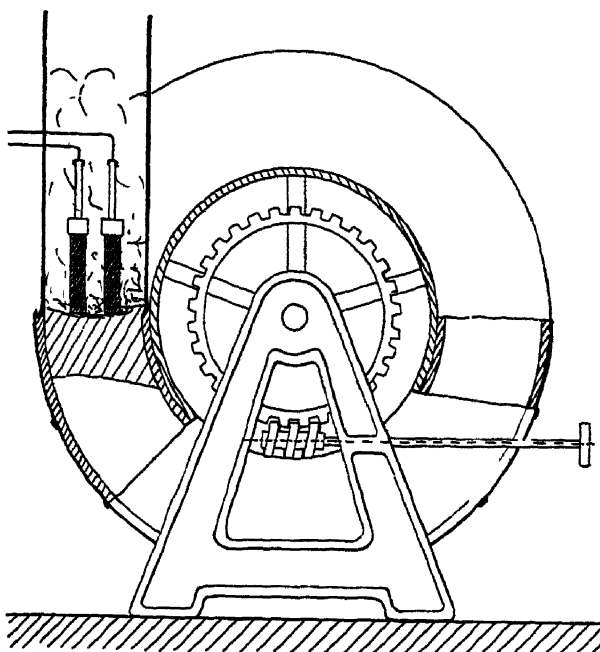



Abb 298. HORRY-Ofen

anmontiert werden konnen Links sieht man die Elektroden, umgeben von einem mit Mischung beschickten Fullrohr In dem Maße, wie sich der Ofenkorper in der Pfeilrichtung dreht (Abb. 297), werden rechts Platten abgenommen, und das freiwerdende Stuck Block wird abgesprengt; in gleichem Maße werden die Platten links zur erganzenden Verlängerung wieder angesetzt Der Antrieb und die Regulierung erfolgen nach einem sehr einfachen und sinnreichen, von HORRY angegebenen Prinzip Die Schneckenschraube wird elektrisch angetrieben durch ein von dem Hauptstrom bedientes Relais, das das Rad je nach der Stromstarke im Ofen vorwarts oder ruckwarts dreht Ist die Stromstärke zu groß, d h. sind die Elektroden dem geschmolzenen Carbid zu nahe, so bewegt sich der Ofen in Pfeilrichtung, ist sie zu klein, so tritt die umgekehrte Bewegung ein Im ganzen vollfuhrt der Ofen in 3 Tagen eine volle Umdrehung – Von den 70 Ofen der UNION CARBIDE CO erhalt jeder bei 110 *V* etwa 200–300 *PS* Sie stehen in Reihen so, daß sie die Entleerungsseiten einem gemeinsamen Mittelgang zukehren, wo das Carbid mit pneumatischen Meißeln ausgebrochen wird, die etwa 4 *cm* dicke Kruste geht in die Beschickung zuruck

Obige Beschreibung ist ebenso schematisch zu nehmen wie die Zeichnungen; sie sollen nur ein ungefahres Bild liefern Die HORRY-Ofen sind Serienöfen, die gegenüber anderen Blockofen durch Vermeidung eines Teiles der energieraubenden Abkuhlungen, besonders aber dadurch, daß durch sie der diskontinuierliche Blockbetrieb zu einem kontinuierlichen geworden ist, schließlich durch Vermeidung des Transportes von Ofenteilen so große Vorzuge aufweisen, daß sie sich zu der Zeit, als in Europa der Blockbetrieb schon längst nicht mehr mit dem Abstichbetrieb konkurrieren konnte, trotz der hohen Strompreise und Lohne in Amerika halten konnten – Einen ringförmigen Ofen, der sich um eine wagrechte Achse dreht, beschreibt auch MOREHEAD (*A. P* 825 234 [1906]).

Die canadischen Tiegelofen für Carbid arbeiten mit 175 *PS* bei 75 *V* Spannung am Ofen. Die Tiegel sind auf Radern laufende, nach oben etwas sich erweiternde Eisenkasten, deren Boden 20 *cm* stark und mit gut leitender Kohle ausgefüttert ist, wahrend die Wände ohne Schutz sind Die Anoden sind hier Bündel von Kohlenplatten

Abstichbetrieb. Da, wie bereits oben erwähnt, der Blockofen dem Abstichofen völlig gewichen sein dürfte, kann eine Aufstellung über die Vorteile des letzteren unterbleiben. Über die Entwicklung des Carbidbetriebes in der letzten Zeit äußert sich J. HESS von der DR.-ALEXANDER-WACKER-GESELLSCHAFT in einer brieflichen Mitteilung folgendermaßen

Mit der großen Zunahme des Carbidverbrauches haben sich die wirtschaftlichen Grundlagen seiner Herstellung grundsätzlich verschoben. Die Verbilligung des Dampfstromes hat in bezug auf den Erzeugungsort und die Erzeugungsmenge grundlegende Änderungen hervorgerufen Es sind nicht mehr allein die Wasserkräfte, die das Carbid erzeugen, sondern vielmehr, mindestens in Deutschland, die großen Braunkohlenwerke am Rhein, in Mitteldeutschland und in Oberschlesien. Der wesentliche Fortschritt in der Carbiderzeugung druckt sich vor allem in der außerordentlichen Vergroßerung der Ofeneinheiten aus. Während man noch vor nicht vielen Jahren eine Ofenbelastung von 6000—8000 *kW* für ausreichend, eine solche über 10 000—12 000 *kW* für die äußerste Grenze hielt, wie z. B. auch die Ofen der LONZA-Werke und die älteren Öfen in Piesteritz auf 6000—8000 *kW* gebaut sind, baut man heute Öfen für 18 000 *kW*, hat sogar solche für 27 000 *kW* in Betrieb. Dadurch sind außer den gewohnlich mit einer Vergrößerung der Einheiten verbundenen Vorteilen in bezug auf Löhne vor allem auch Verbesserungen in der Energieausnutzung eingetreten, so daß heute eine Ausbeute von 8 *kg* je *kW*-Tag erreicht wird.

Es liegt auf der Hand, daß die Beherrschung derartiger Leistungen auch konstruktive Verbesserungen zur Voraussetzung hat. Man ist zunächst bei den großen Ofen in der Spannung sehr wesentlich über die früher bekannten Zahlen hinausgegangen. Selbstverständlich kommen für die modernen Leistungen nur noch Drehstromöfen, wenigstens in Deutschland, in Betracht. Das Zweiphasensystem kommt mehr und mehr ab. Die außerordentlich hohen Stromstärken haben nicht nur eine Vergroßerung der Elektrodenquerschnitte auf $0{,}5 \times 1{,}5\,m$ — man geht allgemein bis etwa 6 *Amp* je 1 cm^2 —, sondern auch eine konstruktive Umgestaltung der Sekundarleitungen mit sich gebracht. Alle stromführenden Schienen sind Rohre aus Kupfer oder Aluminium, sind wassergekuhlt und besonders sorgfältig verlegt, so daß der Leistungsfaktor wohl überall über 90% liegt Man transformiert vielfach von 50 000 *V* unmittelbar auf die Ofenspannung von etwa 150 *V*, die modernen Drehstromtransformatoren haben kleine Verluste, $< 1^1/_2\%$.

Den großen Leistungen entsprechend müssen auch Einrichtungen zur Verringerung der Lohnkosten folgen. Die Beschickung erfolgt in den allermeisten Fallen automatisch, was umso leichter durchzuführen ist, als so große Ofen sehr gleichmäßig gehen und kleinen Unregelmaßigkeiten gegenüber ziemlich unempfindlich sind. Die Bewältigung der Abstiche erfordert eine gewissermaßen fließende Bewegung, was dadurch erreicht wird, daß der Abstich in Hängebahntiegel oder in maschinell bewegte Standbahntiegel erfolgt. Die Abkühlung, Zerkleinerung und Sichtung des Carbids erfolgt heute, den großeren Mengen entsprechend, nach den Methoden der Massenerzeugung In Brechern von entsprechender Größe werden die Abstichkuchen ohne Handzerkleinerung gebrochen und sortiert.

H HEINR. FRANCK von den BAYRISCHEN STICKSTOFFWERKEN außert sich uber die modernsten großen Ofen folgendermaßen. In Trostberg ist ein Ofen fur 25 000—27 000 *kW* dauernd in Betrieb Der Vorteil dieses großen Ofens ist, daß er fast bei gleicher Stromausnutzung zwischen 16 000 und 27 000 *kW* belastet ist, d h. Schwankungen bis beinahe 50% der Vollast ertragt. Die Ausbeute ist auch bei ungunstiger Belastung bis zu 8,5 *kg* 310-litrigen Carbides je *kW*-Tag. Die Ofenspannung ist etwas hoher als 150 *V*.

Gedeckte Ofen. Sehr viel Papier ist über die Bedeckung der großen Ofen verschrieben und verzeichnet worden, viel Geld für den Bau gedeckter Ofen sowie fur Versuche mit ihnen ausgegeben worden. Das Ziel war die Verminderung der

Ausstrahlung, Schutz der Elektroden gegen Abbrand, vor allem aber die Gewinnung der aus CO und H_2 bestehenden Gase, um ihre Verbrennungswärme auszunutzen. Man würde vielleicht Gase von 65% CO + 30% H_2 + 3% CH_4 oder, wenn die Feuchtigkeit so sorgfältig ferngehalten wird, wie es unter Vermeidung besonderer Aufwendung möglich ist, wohl Gase bis zu 90% CO bekommen können Nun entweichen pro 1000 *kg* 85 % igen Carbides etwa 370 *kg CO*, die annähernd 1 000 000 *W. E.* liefern könnten, entsprechend dem Heizwert von etwa 125 *kg* Kohle gleich etwa 18% der für 1000 *kg* Carbid aufzuwendenden Das würde auf eine Ersparnis von etwa 4% der Gesamtkosten des Carbides hinauslaufen; sinkt aber dabei die Carbidausbeute nur von 8 auf 7 pro *kW*-Tag, so wäre das eine teuer erkaufte Ersparnis. Es ist eine Reihe von Ofen in Betrieb, bei denen das Gas durch in der Mischung befindliche Einbauten abgezogen wird, z. B. nach WALTER (*D. R. P.* 321 127); die Konstruktionen sind aber noch nicht so gut, daß man von einer vollständigen Gewinnung der Gase sprechen konnte. Infolgedessen weiß man auch noch nichts über den wirtschaftlichen Erfolg. Eine Gefahr wird immer bleiben; denn die Gase saugen erfahrungsgemäß infolge ihres Auftriebes große Mengen von Luft an, wenn der Ofen nicht gedeckt ist, und es wird schwierig sein, die Bedeckung so zu gestalten, daß dies ausbleibt. Die Mischungen von CO und Luft sind explosiv über einen sehr großen Bereich des Mischungsverhältnisses, und für Zündung ist gesorgt. POLYSIUS (*D. R. P* 312 685 [1916]) führt, um die Luft abzusperren, die Abgase des Kalkofens in den Carbidofen. Die Fernhaltung der Luft wird dadurch so billig, daß man nicht mehr so sehr auf Dichtung der Abdeckung achtzugeben braucht, billiger natürlich als die sonst vorgeschlagene Absperrung mit N_2.

Ein weiterer Fehler des Deckens ist der Umstand, daß man eine dem jeweiligen Ofenzustand angepaßte Beschickung nicht mehr in der Hand hat, da man die Oberfläche nicht sieht. Die Erfahrung lehrt, daß durch ungenügende Bedeckung der Lichtbogenzone mit Mischung die Kilowattausbeute sehr stark abnehmen kann. Daß die Beschickung bei einem gedeckten Ofen überhaupt schwieriger ist als bei einem offenen, ist selbstverständlich, auch dann, wenn man mit SCHILZ und PAVELCZYK (*D R. P.* 352 114 [1920]) als Bedeckung Schamotteplatten verwendet, die auf Rollen laufen. Eine besondere Schwierigkeit des Abdeckens liegt darin, daß die Decken heiß werden und bei der großen Spannweite der Öfen einbrechen; das wird durch den Vorschlag von HELFENSTEIN (*D. R. P.* 224 878, 226 956, 229 302, 235 061), der die drei Schachte des Dreiphasenofens durch Mauerwerk trennt und so drei nebeneinander stehende Einphasenofen mit gemeinsamer leitender Bodenfläche errichtet, wohl verzögert, aber kaum vermieden werden Die zahlreichen Patente von HELFENSTEIN beweisen übrigens, daß eine solche Anordnung nicht so einfach war, besonders aber auch, daß er bei seinen gedeckten Ofen sehr mit der Art der Beschickung und der Kontrolle des Ofenganges zu kämpfen hatte.

Man hat sogar daran gedacht, die gedeckten Öfen zu benutzen, um den Prozeß mit Unterdruck verlaufen zu lassen, was das Gleichgewicht zugunsten der CaC_2-Bildung verschieben muß. Wider Erwarten fanden HUTTON und PETAVEL (*Proceed. Roy. Soc. London* A 79, 155 [1907]), daß der Druck der Abgase keinen Einfluß habe; doch dem widerspricht die Theorie.

Die Ofenanlage. Um an Sekundärstromleitungen zu sparen, die wegen der großen Stromstärken großen Querschnitt haben, also viel Kupfer erfordern, legt man die Transformatoren den Ofen so nahe wie möglich. Es ist die JOULEsche Wärme, die zu den starken Leitungen zwingt, weshalb man heute fast ganz zu gekühlten Leitungen übergegangen ist, d. h sie bestehen aus wasserdurchflossenen Rohren aus *Cu* oder *Al*. Sorgfältige, möglichst induktionsfreie Verlegung der Leitungen ist selbstverständlich geboten. Von den Enden der Rohrleitungen gehen biegsame Kabel zum Elektrodenanschluß, deren Form für die Vermeidung von Fremd- und Selbstinduktion wesentlich ist; in dieser Beziehung liegen ver-

schiedene Versuche und Vorschläge vor, deren Begründung nicht ohne eingehende elektro-theoretische Betrachtung moglich ist. Nach Mitteilung von H. HEINR FRANCK hat man in den BAYRISCHEN STICKSTOFFWERKEN durch Verlassen der flexiblen Kabel wesentliche Erfolge erzielt.

Der Elektrodenverbrauch, der bei den Blocköfen bis zu 90 *kg/t* Carbid betrug und schon bei den mittleren Serienofen älterer Konstruktion auf 20 *kg* und weniger gesunken war, ist bei den SÖDERBERG-Elektroden (s. S 770) sehr gering, trotzdem die Belastung größer geworden ist. Die Elektrodenfassung hat lange Zeit viel Sorgen gemacht; man ist auch hier den üblichen Weg gegangen, über das Komplizierte zum Einfachen. Der Kontakt zwischen Fassung und Elektrode muß so exakt sein, daß ein Glühendwerden dort nicht eintritt; denn sonst folgt dort Verbrennung der Kohle und weitere Verschlechterung des Kontaktes. Er wird am besten so konstruiert, daß das Gewicht der Elektrode die Tendenz hat, ihn zu verbessern, wie es z. B. bei der sog. Schwalbenschwanzfassung (Abb. 299) der Fall ist. Das Gegenteil davon stellt die Scheitelfassung dar, die in ihrer ungünstigsten Ausführung nur eine der oberen Scheitelfläche der Elektrode angepreßte Kontaktplatte ist, an der womöglich noch die Elektrode aufgehängt ist. Ob die Methode, auf den oberen Teil der Elektrode ein Gewinde zu schneiden und dieses in die Fassung einzuschrauben, noch viel im Gebrauch ist, ist zweifelhaft, ebenso wie die von PRICE, COX und MARSHAL vorgeschlagene Art (*D. R. P.* 175 128), mehrere Elektroden in einen gemeinsamen wassergekühlten Kopf zu schrauben und das Ganze mit feuerfestem Material, durch ein Eisengewebe gehalten, zu umgeben. Wenn man die Klemmbacken, wie in Abb. 299, durch einen die Elektroden durchsetzenden Bolzen zusammenzieht, so kann der Schwalbenschwanzschnitt fortfallen, besonders, wenn auch der Bolzen durch fließendes Wasser gekühlt wird. Voraussetzung ist stets, daß die Kontaktflächen sauber aufeinanderpassen; verbessert wird der Kontakt dadurch, daß man zwischen Backen und Elektrodenkopf Graphitpasta und ev noch ein Kupferdrahtnetz einklemmt Andere Ausführungen zur Sicherung des Kontaktes empfehlen unter anderen GESELLSCHAFT FUR ELEKTROSTAHLANLAGEN und RODENHAUSER (*D. R. P.* 314 884), RHEINISCH-WESTFALISCHE ELEKTRIZITATSGESELLSCHAFT und BURBOTT (*D. R. P* 316 013) (mechanische Übertragung, durch welche Klemmen und Elektroden durch das Gewicht der letzteren zusammengepreßt werden), RÜTGERS-WERKE (Gewindenippel und Tragbolzen) (*D. R. P* 402 867), s auch WEBER, BURGI und BUNZLI (*D. R. R.* 329 905), SOCIÉTÉ ELECTROMÉTALLUGIQUE FRANÇAISE (*D. R. P.* 320 299) u A.

Abb. 299
Schwalbenschwanzfassung der Elektroden

Für die Kühlung der Backen laßt man in diese beim Guß schlangenformig gewundene Rohre einbetten; man fuhrt z B. das Kühlwasser hintereinander durch die Klemmbacken der einen Seite, durch den Bolzen und durch die Backen der anderen Seite, bei Paketen, die aus mehreren Elektroden zusammengestellt werden, z. B. drei oder vier nebeneinandergereihten 30-*cm*-Elektroden, erhalt jede ihr eigenes Backenpaar. Die Montage der Elektrodenpakete ist nicht einfach. Trotz guter Kühlung soll man den Kontakt nicht mit mehr als 6—7 Amp/cm^2 belasten. Für die Kühlung gibt es unzählige Vorschläge, z B aus neuerer Zeit von SIEMENS & HALSKE, Berlin, ferner von den RHEINISCH-WESTFALISCHEN ELEKTRIZITATS-WERKEN (*D R P.* 379 612, 322 889, 334 119.

Ob das Bespritzen der Fassungen Vorteile vor der Kühlung durch fließendes Wasser hat, ist nicht festgestellt, bequemer wäre es; dabei wirkt hauptsachlich die Verdampfungswärme.

Die Vorschriften für die Elektrodenmasse sind sehr verschieden (s. auch Elektrische Kohlen). BLACKMORE (*A. P.* 917 707 [1907]) schlägt eine gebrannte Mischung von Carbid mit festen Kohlenwasserstoffen vor. Im allgemeinen besteht die Masse aus Kohlenstückchen, Ton, Teer und Pech. Die Selbstherstellung kommt nur für sehr große Anlagen in Frage. Graphitelektroden haben den Vorteil, daß sie besser leiten, also dünner sein können; dadurch wird auch die Belastung des unteren, in die Reaktionszone tauchenden Teiles hoch, somit die Temperatur, und es liegt Gefahr der Wiederzersetzung des Carbides vor. Man unterscheidet weiche und harte Elektroden. Erstere zeichnen sich durch leichte Bearbeitungsfähigkeit aus und brechen nicht leicht im Ofen; dagegen werden sie von der Luft und vom Prozeß rascher aufgezehrt als harte Elektroden. Letztere sind schwerer zu bearbeiten und brechen leichter beim Hantieren im Ofen. Bestimmte Normen über die Brauchbarkeit der einen oder anderen Elektrodensorte lassen sich schwer geben. Es sind dabei Spannung, Ofensystem, Stromart, spezifische Belastung und insbesondere das Urteil oder Vorurteil der Betriebsleiter maßgebend. Der Vergleich zwischen Graphit- und Kohlenelektroden fällt auch sonst zugunsten der letzteren aus, nicht zum wenigsten der guten Wärmeleitfähigkeit des Graphits wegen, wodurch sehr viel Wärme bis zu den Fassungen hinauf abgeleitet wird, so daß sie zu heiß werden.

Bei einer Belastung von 8—10 *Amp.* auf 1 cm^2 Querschnitt werden die Elektroden durch die Stromleitung schon rotglühend. Da die spezifische Ampèrebelastung oder Stromdichte für die Temperatur im Herde maßgebend ist, gibt es für jeden Prozeß, der eine bestimmte minimale Temperatur erfordert, auch eine untere Grenze der Stromdichte. Der Carbidprozeß benötigt eine Temperatur von 2000—2500°, das entspricht einer Ampèrebelastung von 1—2 *Amp.* auf 1 cm^2. Diese geringe Stromdichte ist aber nur bei 30—35 *V* möglich; denn um eine bestimmte Herdtemperatur zu erhalten, muß mit steigender Spannung die Stromdichte gesteigert, bei abnehmender herabgesetzt werden. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der größeren Streuung des Lichtbogens mit wachsender Spannung. Die Arbeitsweise ist bei kleinen Öfen umso günstiger, je niedriger die Spannung ist; man war deshalb bestrebt, mit 30—40 *V* zu arbeiten. Bei den großen Öfen haben sich die Verhältnisse geändert. Man ist bei den großen Aggregaten in der Lage, auch bei 90 *V* bis über 150 *V* den Schmelzprozeß ruhig führen zu können.

Die Ursache des Reißens und Zerspringens der Elektroden liegt in Fehlern bei ihrer Herstellung, ungleichmäßiger Pressung oder ungleichmäßiger Erwärmung beim Brennen; dadurch entsteht ungleichmäßige Verteilung des Stromes in ihnen und lokale Überhitzung. Grobkörnigkeit unterstützt das Springen, man erkennt die Minderwertigkeit meist am Klang, wenn man mit dem Hammer dagegen schlägt. Größere abgefallene Stücke muß man aus dem Ofen entfernen, kleinere stößt man tiefer, wo sie zu Carbid werden.

Um den Abbrand zu verringern, umgibt man die Elektroden mit einem Mantel, z. B. mit einem solchen aus dünnem Eisenblech mit einer Unterlage von Asbest oder Lehm. Zu häufiges Regulieren der Elektroden begünstigt den Abbrand, auch unzureichende Sorgfalt bei der Beschickung. Für gedeckte Öfen empfehlen SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 447 678) eine doppelte Ummantelung mit Eisenblech, deren äußere fest auf der Ofenbedeckung ruht, während die innere fest an der Elektrode liegt und stopfbüchsenartig gegen die äußere abgedichtet ist. Im *E. P.* 240 131 lassen GEBR. SIEMENS die Elektroden feststehen und umgeben sie mit einer Kohlenschicht, die ihren Verbrauch für Carbidbildung verhindert, die Mischung liegt zwischen den Elektroden als Heizwiderstand, eingeleitet wird der Strom durch einen zwischen den Elektroden liegenden Kohlenstab.

Wird die Elektrode zu kurz, so muß sie ausgewechselt werden, was in 15—20′ möglich ist. Die Stumpen, die noch 50—60 *cm* lang sind, also = $^1/_4$—$^1/_3$ der

ganzen Elektroden, werden wohl hier und da in die neuen Elektroden eingeschraubt. Sonst verwertet man sie für den Ofenbau oder heizt damit.

Den Drehstromofen bedienen 3 Elektroden in Sternschaltung, wobei der Ofenboden den neutralen Punkt bildet; Dreieckschaltung wird wohl kaum angewendet. Der Zweiphasenofen erhält am besten 4 Elektroden Ob der Vorschlag der SOCIETÁ ITAL. DEI FORNI ELETTRICI und PAOLINI (*D. R. P.* 197 764 [1906]), zwei Elektroden wagrecht und parallel unten in den Ofen zu legen und die dritte darüber zu hängen, sich bewahrt hat, ist zweifelhaft. Auch die wassergekühlten Metallelektroden, die NOTTEBOHM (*D. R. P* 397 764) empfiehlt, müssen sich erst bewähren, sie sollen fest in den Ofen eingebaut werden, und die Spannung soll so niedrig gehalten werden, daß an ihnen kein Lichtbogen entsteht; dadurch wird die Schmelzzone zwischen den drei Elektroden festgehalten.

Die SODERBERG-Elektrode (s. auch Elektrische Kohlen), die der NORSKE AKTIESELSKAB FOR ELEKTROKEMISK INDUSTRI, Oslo, patentiert ist (für Deutschland der LURGI APPARATENBAU-GESELLSCHAFT M. B. H., Frankfurt a M., zum Vertrieb ubertragen), ist eine Dauerelektrode, die bereits in zahlreichen Betrieben, besonders für alle mit offenen Öfen arbeitenden elektrothermischen Prozesse, z. B. bei der Herstellung von Carbid, Ferrosilicium und Aluminium, ferner in Elektrostahlofen gründlich ausprobiert wurde, und stellt eine für die Elektrodenfrage umwälzende Neuerung dar Vgl. BLIEMEISTER (Zentralbl. f. Hütten- u. Walzwerke **30**, 19, 435, 481 [1907]), SEM (*Chem. metallurg. Engin.* **32**, 865) u. a. Ihr Prinzip besteht darin, daß die Elektrode während des Betriebes über dem Ofen nach Bedarf verlängert wird, indem der Eisenmantel nach oben eine aufgeschweißte Verlängerung erfährt, in die die Elektrodenmasse eingestampft wird, daß ferner die stromzuführende Fassung, die den Mantel umschließt, sich lockern laßt und so das Senken der Elektrode zuläßt.

Anfänglich verwendete man für das Entweichen der beim Brennen entstehenden Teerdämpfe einen gelochten Mantel. Jetzt wird ein ungelochter Mantel benutzt; die Dämpfe treten durch die glühende Elektrodenspitze aus und werden dabei zersetzt mit der Wirkung, daß die Elektrodenspitze dichter wird. Nach dem *D. R. P.* 409 029 der DR-ALEXANDER-WACKER-GES F. ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE M. B. H., München, wird beim Stampfen ein Rohrensystem in die Elektrode eingebaut, um die Teerdampfe nach außen abzuleiten und aufzufangen.

Die Stampfmasse besteht aus Anthrazit, Koks, Teer und Pech, ersterer wird vorher durch Calcinieren, z B. in einem elektrisch geheizten Ofen, bei etwa 1500° in einen halbgraphitischen Zustand ubergeführt Die Masse kann kalt aufbewahrt werden, vor dem Einstampfen wird sie auf etwa 100° erwarmt. Das Stampfen geschieht von Hand oder mit leichten Drucklufthämmern Um einen kontinuierlichen Ubergang vom älteren zum neuen Teil zu erhalten, wärmt man ersteren vorher an; einfacher ist es, mit dem Nachfüllen zu warten, bis der Kopf durch die Ofenwärme warm genug geworden ist. Das Wärmeleitvermogen der Elektrode ist ungefahr 0,6 Watt für 1° Temperaturgefälle, 1 cm^2 Querschnitt und 1 *cm* Länge, und da 1 *kg* Elektrode zum Brennen 1 *kWh* erfordert, genügt die vom Schmelzherd aufsteigende Wärme vollständig zum Brennen, dazu kommt die JOULEsche Warme, die allein ausreichen wurde Man verwendet haufig auch eine an sich nicht mehr stampffahige Masse, die beim Brennen jedoch im Mantel zusammensinkt und ohne Druck hohe Dichte gibt.

Das *spez Gew* der Elektrode ist 1,5, die Festigkeit 150 kg/cm^2, der spezifische Widerstand kalt 0,007 Ohm, der Widerstand der heißen Elektrode etwa 30—35 Ohm für 1 *m* und 1 mm^2 Querschnitt Man kann die Elektrode mit 10 Amp/cm^2 und mehr belasten, so daß eine Elektrode von 1 *m* Durchmesser uber 60 000 *Amp.* vertragen kann. Der Metallmantel von 0,8—1,6 *mm* Dicke hat ein Gewicht von etwa 5% des Elektrodengewichtes — Sonstige Patente uber die SODERBERG-Elektrode. NORSKE AKTIESELSKAB FOR ELEKTROKEMISK INDUSTRI *D. R. P.* 420 035, *Schwed P* 111 653, *A P.* 1 613 212, *E P.* 258 560, 262 481, 262 722 [1927]

Die Stromzuführung ist, wie man an Abb. 300 sieht, die die obere Plattform eines mit der SÖDERBERG-Elektrode arbeitenden Carbidofens zeigt, einfach. Der Kontaktwiderstand ist nach vorliegenden Messungen sehr gering.

Nach Mitteilung von Verbrauchern haben sich für die SODERBERG-Elektroden gegenüber den bisher üblichen Stückelektroden folgende Vorteile ergeben:

Die Rohstoffe sind billig, das Brennen in besonderen Anlagen fallt fort, es gibt keinen Abfall. Die Elektrodenkosten pro 1 *kg* Abbrand betragen je nach dem Arbeitsprozeß 20–30 Pf Der Verbrauch ist um $^1/_3$ geringer. Da sie im eigenen Betrieb hergestellt werden, ist man unabhangig von den Elektrodenfabriken mit ihren wechselnden Erzeugnissen Elektrodenbruche, höchst lästig beim Carbidbetrieb und ein Ruin der Charge im Stahlofen, kommen nicht mehr vor. Die Sekundärleitung kann viel kurzer sein als früher, wo beim Elektrodenwechsel die Elektrode mit der Fassung ausgefahren werden mußte Die Elektrode kann um 30% hoher belastet werden, trotzdem ist der Energieverbrauch kleiner Die Unterbrechung beim Auswechseln fallt bis auf 2–3' pro Tag fort; neuerdings hat man gelernt, die Erneuerung der abgenutzten Stucke mittels einer pneumatisch betatigten Senkvorrichtung bei voller Belastung vorzunehmen In Carbid- und ahnlichen Betrieben ergibt sich eine erhebliche Erzeugungssteigerung bei sonst gleichen Strom- und allgemeinen Unkosten. Der Energiebedarf senkt sich pro 1 *t* Carbid von 85% auf 3000 *kWh* und weniger.

Abb 300 Obere Plattform eines mit SODERBERG-Elektroden arbeitenden Carbidofens

Ofenbau. Über die Konstruktion des eigentlichen Ofens lassen sich keine detaillierten Angaben machen; denn es gibt deren sehr viele, von denen jede ihre besonderen Vorteile hat. Da die Konstruktion sehr einfach sein kann und sein muß, ist es nicht leicht, einen völlig unbrauchbaren Ofen zu bauen Selbstverstandlich muß sich seine Form der Zahl und Lage der Elektroden anpassen Wichtig ist eine gute Umwandung, mit Eisenarmatur fest und sicher umspannt, aus feuerfesten Steinen. Die Armatur wird einfacher, wenn man den Ofen rund, z. B. oval, baut; die 4eckigen Öfen sind vielerorts verlassen worden Die Wand soll so lange halten wie der ganze Ofen, im Gegensatz zum Ferrosiliciumofen, bei dem schließlich die gesinterte Beschickung dicht genug wird, um die Wand ersetzen zu konnen Wichtiger noch ist eine gut gebaute Sohle des Ofens Man macht sie leitend, sperrt sie aber gegen die Erde durch schlecht leitendes Material von hohem elektrischen Widerstand ab. Die rein schematische Zeichnung (Abb 301 auf S. 772) soll keine Vorschrift, sondern nur ein Beispiel in Ansicht und Schnitt sein, wie ein Carbidofen gebaut werden kann Rechts sieht man das Mauerwerk und die Verspannung, die der Einfachheit wegen nur mit wenigen Eisenbandern angedeutet ist, in Wirklichkeit ist sie weit reichlicher zu wählen. Man sieht dort das Abstichfenster, das für sich eingebaut wird, damit infolge der Beanspruchung seines Mauerwerks durch das Abstechen an verschiedenen Stellen nicht die übrige Mauerwand in Mitleidenschaft gezogen wird. Man sieht das Abstichloch mit vom letzten

Abstich herrührenden erstarrten Carbidresten, die auf eine schräge Ablaufplatte münden. Links ist der Ofen im Schnitt gezeichnet; die Einzelheiten sind durch die unter der Abb. 301 stehende Legende ohne weiteres zu verstehen. Die wasserdurchflossene Eisenschlange *i*, die eine geringere Stromverstreuung herbeiführen sollte, ist wohl nur zeitweise in Verwendung gewesen.

Aus diesen Grundprinzipien heraus kann man nun dem Ofen die verschiedensten Formen geben. Der gepanzerte Ofen mit Stampfmasse und 3 Elektroden

Abb 301 Schema eines Carbidofens

a Schicht sehr schlecht leitender feuerfester Steine, z B Diatomit, *b* 2 Schichten feuerfester Steine, z B Schamotte; *c* und *c'* Kohlestampfmasse aus zerkleinerten Elektroden, Teer und Pech; *d* gute Elektroden, langs gelegt, *d'* Elektrodenstumpen, kann auch Kohlestampfmasse sein, *e* ist geschmolzenes und wieder erstarrtes Carbid, oft sehr rein, *f* gesinterte Mischung, *g* der Sumpf von geschmolzenem Carbid, aus dem abgestochen wird, *h* der Raum, in dem der Lichtbogen zwischen Elektrode *j* und dem Sumpf spielt, *i* quer durch den Ofen verlaufende Kuhlschlangen, *k* bewegliche Stromzuleitung, aus vielen biegsamen Kupferlamellen, *l* wasserdurchflossene starre Stromzuleitung, *m* und *n* Hohenregulierung der Elektroden, *o* eiserne Abflußrinne, *p* Pfannen zum Auffangen des Abstiches, auf Schienen *q* laufend, *s* Abstichloch, *r* gekuhlter Bolzen zum Festschrauben der Elektrodenfassung, *t* Eisenarmatur des Ofens

ist BERTHOLUS, der ihn mit 800 *PS* versuchsweise in Bellegard betrieb, in Frankreich patentiert worden Sehr große Ofen werden heute nur noch als Dreiphasenofen gebaut TOPHANI ging bis 3000 *PS* hinauf; seine Ofen liefen in Italien, Frankreich und Canada Man hat langere Zeit 3000 *PS* pro Elektrodenbundel fur das Optimum gehalten, heute ist man langst daruber hinaus, auch ohne daß man, wie Hafslund, mehrere Dreiphasensysteme in demselben Ofenschacht betrieb.

Eine größere Anzahl von Ofenformen ging aus dem Konstruktionsbureau von HELFENSTEIN hervor. Ob und inwieweit sie sich im Betrieb bewährt haben, ist nicht bekannt geworden Sein Ziel war der gedeckte Ofen, so daß er eine kompaktere Form und auch wohl vollständige Abtrennung der zu den 3 Elektroden gehörenden

Schachte durch Mauerwerk erstrebte So zeigt Abb. 302 einen Ofen in Dreieckform, in welchem sogar verschiedene Produkte in den einzelnen Schächten hergestellt werden sollten. Abb 303 gibt einen 6000-*PS*-Ofen nach HELFENSTEIN wieder; oben ist die Arbeitsbühne, unten wird abgestochen. Von den HELFENSTEIN-Patenten seien erwähnt· *D. R. P* 224 878, 226 956, 235 061, 229 302.

Abb 302. Dreiphasenofen mit im Dreieck angeordneten Herden. Bauart HELFENSTEIN.

Der Betrieb Uber die Behandlung des Ofens ist schwer etwas auszusagen, der Ofenbetrieb ist Erfahrungssache Um den Ofen in Betrieb zu setzen, legt man auf den Boden eine Schicht Koks und senkt die Elektroden, bis sie sie berühren. Es bilden sich an den Berührungsstellen der Koksstückchen miteinander kleine Lichtbögen, der Koks wird langsam glühend und leitend. Ist helle Rotglut eingetreten, so schichtet man um die Elektroden Mischung mit überschüssigem Kalk, unter der sich an den etwas hochgezogenen Elektroden Lichtbögen ausbilden, und füllt dann den Ofen ganz langsam mit normaler Mischung auf. Wenn der Ofen ungefähr zur Hälfte gefüllt ist, versucht man abzustechen und bohrt dazu den Ofen unter den normalen Abstichlöchern an. Von da ab ist es nötig, regelmäßig abzustechen, auch wenn nur wenig ausläuft, bis man mit der Ofenfüllung und dem Abstichloch auf die vorgesehene Höhe gelangt ist

Abb 303 Geschlossener HELFENSTEIN-Ofen von 6000 *PS*

Wahrend des normalen Betriebes ist regelmäßiges Abstechen durchaus erforderlich, umso haufiger, je mehr *kW* der Ofen nimmt. Sonst wachst der Carbidblock zu sehr nach oben, die Elektroden mussen stetig hoher gezogen werden, so daß schließlich der Lichtbogen ganz auf der Oberflache der Beschickung spielt und der Ofengang sehr schlecht wird Dann ist es aber schwierig, die Schmelzzone wieder auf die normale Hohe herunterzubringen Ferner ist während des Betriebes dafur

zu sorgen, daß uber der Schmelzzone immer Mischung liegt, so viel, daß die oberste Schicht kaum noch glühend ist, wo sich glühende Stellen zeigen oder wo gar das Gas in starkem Strom austritt, ist sofort zuzudecken. Das Gas muß moglichst auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig mit kleinen blauen Flammen austreten. Oft setzen sich große glühende und gutleitende Brocken (die kalte Mischung leitet wenig) zwischen den Elektroden fest, die dann mit Schürstangen heruntergestoßen werden müssen. Abb. 304 zeigt die Ansicht und die Arbeit auf der Gicht des Ofens.

Die Mischung selber muß grob sein, sie braucht nicht sehr sorgfältig gemischt zu werden, aber der Ofen muß im Durchschnitt doch Kalk und Kohle im richtigen Verhältnis bekommen. Ein an Kohle zu reiches Gemisch gibt reiches und zähflüssiges Carbid, das sich bei zu großem Reichtum an CaC_2 schwierig oder gar nicht mehr

Abb 304 Gichtansicht des Ofens

abstechen läßt. Enthält die Mischung zu viel Kalk, so ist der Ofengang ruhiger; man erhält aber ein unverkaufliches armes, aber fur die Calciumcyanamidherstellung brauchbares Carbid. Ein Uberschuß an Kalk ist jedoch brauchbar, um den Ofen „auszuwaschen", armes Carbid lost ev. entstandene Schlacken von Silicat und eignet sich auch dazu, eine zu stark nach oben gestiegene Schmelzzone zu senken Die Lage des Eutektikums in Abb. 286, S 752, gibt das dafur geeignete Mischungsverhaltnis an. Bei geringerer Stromdichte, wenn die Temperatur zu niedrig ist, entsteht leicht halbgares Carbid, das von gutem Carbid umschlossen ist. Man erkennt es an schwarzen Kornern im Carbidschlamm nach der Zersetzung in Wasser

Der Carbidofen ist gegen Stromschwankungen und Unterbrechungen nicht sehr empfindlich Will man still stellen und den Ofen doch warm halten, so senkt man die Spannung oder hangt kleinere Elektroden ein. Kurze Unterbrechungen von wenigen Stunden sind auch ohne Strom erlaubt; man zieht einfach die Elektroden hoch, was beim Elektrodenwechsel sowieso geschehen muß. Solange die Masse in der Schmelzzone hellrot bleibt, faßt die Elektrode beim Senken sofort wieder Strom

Die Elektrodenregulierung der mittelgroßen und großen Ofen geschieht ausschließlich automatisch. Die Elektroden hangen an einem Windwerk, das durch

ein Relais angetrieben wird. Ist die Stromstärke zu klein, so wird die Winde in dem Sinne angetrieben, daß sie die Elektrode senkt, ist die Stromstärke zu groß, so läuft das Windwerk in dem Sinne, daß die Elektrode gehoben wird. Jede der Elektroden in einem Zwei- oder Dreiphasenofen hat ihre besondere Regulierungsanlage Eine neuere Konstruktion der Elektrodensteuerung beschrieb die *AEG* im *E P* 172685 [1920].

Der Abstich. Man läßt beim Bau des Ofens an den Stellen der Ofenfront, wo das Abstichloch eingetrieben werden soll, eine schwache Stelle, die mit einer dicken langen Stahlstange leicht durchstoßen werden kann. Jede Elektrode hat ihr besonderes Abstichloch. Nach dem ersten Abstich an dieser Stelle verstopft man das Loch mit einem Lehmkloß, der beim nächsten Abstich leicht herausbröckelt. Meist aber setzt sich das Abstichloch nach innen mit festem Carbid zu, und es ist oft schwer, mit Stahlstange und Vorschlaghammer ein Loch hindurchzutreiben. Eine wesentliche Verbesserung brachte das von BINGHAM angegebene elektrische Abstichverfahren (*E. P.* 4336 [1906]). Unter dem Podium hängt an Schienen ein Gerüst mit einer Elektrode von etwa 10 *cm* Durchmesser, die an den gleichen Pol der Ofenelektroden angeschlossen ist. Man legt die Stelle, wo der Abstich stattfinden soll, so weit frei, daß das glühende Carbid zutage tritt, und setzt die Elektrode dort an. Es entsteht ein Lichtbogen, der das Carbid so weit fortschmilzt, bis man dorthin gelangt, wo das Carbid noch weich ist und nun leicht mit der Stahlstange durchstoßen werden kann. Das Gestell mit der Abstichelektrode ist längs der Ofenfront fahrbar, auch laßt sich die Elektrode in der Höhe verschieben, so daß man mit ihr die ganze Ofenbrust bestreichen kann. Da die Elektrode mit einigen tausend Ampère arbeitet, ist der Energieverbrauch nicht klein; doch sind es immer nur wenige Minuten, die für das Durchbrennen nötig sind. Wiewohl auch der Verbrauch an Abstichelektroden nicht zu vernachlässigen ist, ist der elektrische Abstichbetrieb dem reinen Handbetrieb durchaus auch bezüglich der Kosten (Lohne) vorzuziehen Abb 305 zeigt schematisch die elektrische Abstichvorrichtung und Abb. 306, S 776, die beiseite geschobene Abstichelektrode und den Augenblick, wo das vorgeschmolzene Abstichloch endgültig mit der Stange durchstoßen wird.

Abb 305. Fahrbare Abstichvorrichtung.

Abstichpfannen Das Carbid läuft aus dem Abstichloch über eine schräge Fläche von Eisen, die dem Ofen fest angefugt ist, in eiserne Abstichpfannen Man soll, um die Zerkleinerung des erstarrten Carbides nicht zu sehr zu erschweren, die Pfannen nicht zu groß machen, etwa 40–50 *cm* tief und etwa $^3/_4$ *m* im Durchmesser. Ihre Form ist die einer Hohlkugelkalotte Sie stehen auf einem Schmalspurwagengerüst. Je großer die erhaltenen Carbidkuchen sind, desto länger bleiben sie im Innern glühend, desto langer muß man sie liegen lassen, bevor sie in die Brechanlage kommen. Das ist aus verschiedenen Grunden ungunstig. Deshalb hat man, wie bereits S 766 erwähnt wurde, Hängebahntiegel mit kleinerem Inhalt eingefuhrt oder maschinell an der Ofenfront entlang bewegte Standbahntiegel. Das wurde besonders bei ganz großen Ofen notig, bei denen zwischen den Abstichen kaum mehr Pausen eintreten

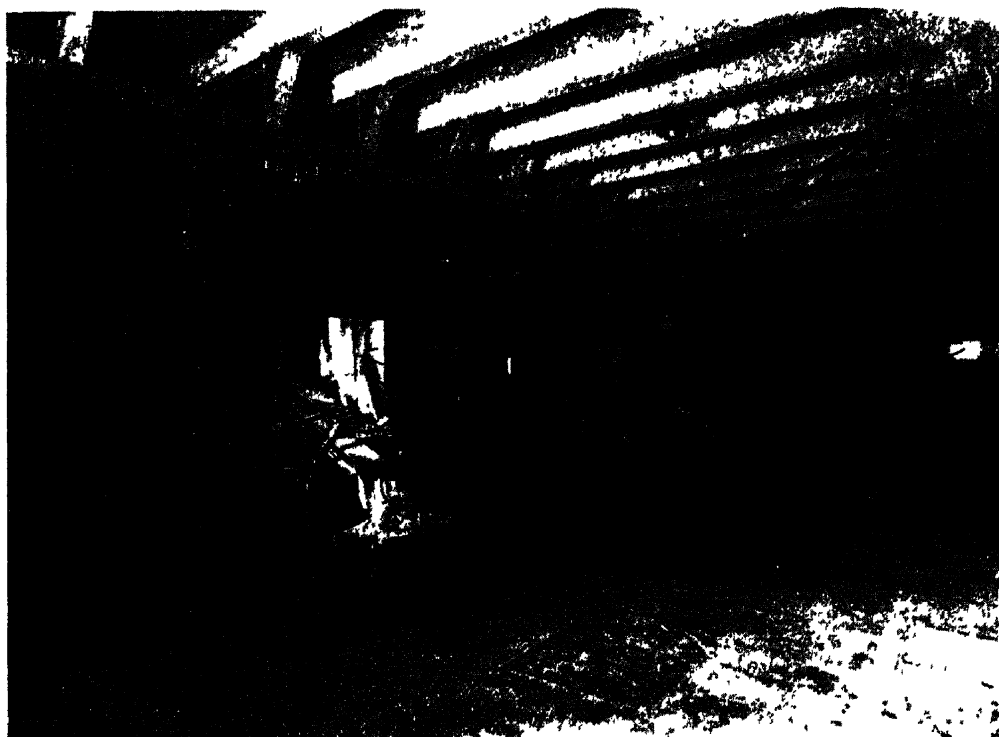



Abb 306. Abstichbetrieb

Wie in der Bilanzrechnung S. 781 gezeigt wird, enthält das abgestochene Carbid ungefähr 25 bis 30% der gesamten Energie als Wärme, deren Ausnutzung ein großer Fortschritt sein würde. Dafür gibt es verschiedene Vorschläge, z. B. den, die Abstichtiegel mit Wasser zu kühlen und dieses Wasser zu Heizzwecken zu verwenden, oder den von MOTELLI (*D. R. P.* 389 239), der die Warme durch Luftstrom zum Dampfkessel führen will; s. auch HAUFF und LOWENSTEIN (*D. R. P* 328 234)

Für die Konstruktion der Abstichpfannen liegen zahlreiche Patente vor, diejenigen der hange- oder standbahnartigen Tiegel werden geheimgehalten; nachstehend einige der veröffentlichten Vorschlage·

REDLICH beschreibt eine zerlegbare und auseinanderzuklappende Abstichpfanne (*D. R. P.* 421 269) Die der KRAFT- UND SCHMELZWERKE PRINZENGRUBE (*D R P* 326 229) ist eine Doppelpfanne, in deren ersterer sich das Ferrosilicium absetzt, wahrend das reine CaC_2 in die zweite uberlauft ARNET (*D R. P* 372 841) laßt das Carbid durch ein pendelndes Abflußrohr fließen, BURKART (*D R P* 343 308 [1920]) durch ein sich drehendes und mit Mitnehmern ausgestattetes, je nach Drehungsgeschwindigkeit und Neigungswinkel stellt sich die Korngroße ein — MOTELLI empfiehlt Pfannen mit Wasserkuhlung (*D R P* 389 239), das Kuhlwasser geht zum Dampfkessel und erspart dort Heizmaterial — WITTECK (*D R. P* 446 410 [1926]) zerstaubt das aus dem Ofen fließende Carbid durch einen Gasstrom, insbesondere N_2, ev unter Zufugung kornigen Materials in Schachten mit gekuhlten Wanden, ist das CaC_2 fur Kalkstickstoff bestimmt, so laßt man es sich nur auf die gunstigste Temperatur fur die Reaktion mit N_2 abkuhlen — HARTENSTEIN schmiert die Pfannen mit einer durch das heiße Carbid weich werdenden Masse aus Ferner kuhlt er die Gußform, damit das Carbid grobkrystallinischer werde und beim Zerkleinern weniger Staub gebe (*D R P* 189 224) Auch geheizt werden von HARTENSTEIN manche Pfannen, damit die mitauslaufenden Reste von Carbidmischung noch schones Carbid geben (*D R P* 205 261), oder er schichtet Staub und Abfallcarbid mit dem ablaufenden Carbid zu gleichem Zweck (*D. R P* 205 578); da aber bekanntlich das gewohnliche Carbid CaO enthalt, streut er die Pfanne mit Kohle aus, dann gerat die ganze Abstichmasse in Bewegung und das Resultat ist, wenn nicht 100%iges, so doch ganz edles Carbid (*D R. P* 185 324) Schließlich wird das Carbid in Formen gegossen, gewalzt zu Plattenkuchen u s w, d h, ein phantastischer Vorschlag HARTENSTEINS folgt dem anderen

Brechen und Verpacken. Die großen Kuchen müssen von Hand zerschlagen werden und wandern von da zum Backenbrecher. Das Produkt desselben wird mit Paternosterwerk zu der Siebanlage gehoben, wo es in verschiedene Korngrößen aufgeteilt wird. Aus den Sieben fallen die einzelnen Kornsorten durch Fallrohren direkt in die Carbidtrommeln, die, damit das Carbid sich in ihnen besser zusammen-

lagert, auf Eisenscheiben stehen, die ihnen einige Zentimeter auf und ab eine ruckweise Bewegung erteilen.

Für die Weiterbehandlung des abgestochenen bzw. schon gebrochenen Carbides gibt es manche Vorschläge, über deren Aufnahme in die Fabrikation nichts Sicheres bekanntgeworden ist; einige Beispiele mögen genügen:

Nach MORANI (*D R. P.* 263 296) soll sich erhitztes CaC_2 in einem Strom von CO oder CO_2 mit einer Schicht von C überziehen, die es vor feuchter Luft schützt. LONDEI (*D R P* 254 305) überzieht das CaC_2 mit einer Schutzschicht von Graphit. SOCIETÀ ITAL PER IL CARBURO DI CALCIO (*D R. P* 257 891) überzieht Abfallcarbid durch Erhitzen im N_2-Strom mit einer dünnen Schicht von $CaCN_2$ HERME (*A. P* 913 887 [1908]) preßt Patronen aus den mit 10 Tl. geschmolzenen Zuckers und ¼ *l* Petroleum gemischten Carbidkornern THERM CARBIC LTD. (*E. P.* 205 580, *F. P* 565 374) überzieht das gekörnte und erwärmte CaC_2 mit einem Gemisch von geschmolzenem Schwefel und Zucker unter Zusatz von etwas Chlorid, die Masse wird gepreßt und in Mischungen von Lack mit Öl oder Naphtha getaucht Eine gleichmaßige Vergasung erhalt man nach den RHEINISCH-WESTFÄLISCHEN ELEKTRIZITÄTSWERKEN und DAVIDIS (*D. R. P.* 413 943), wenn man Carbidstaub mit Naphthalin oder seinen Derivaten allein oder mit Phenolen u. dgl. unter Erwärmen zu Formlingen preßt – Die OFFICE CENTRAL DE L'ACETYLÈNE ET DE SONDURE AUTOGÈNE (*F P.* 619 959 [1926]) verwendet zum Impragnieren altes Schmieröl aus den Explosionsmotoren, die Behandlung mit trocknenden Olen nach LUNDSTROM (*D R P.* 104 925 [1897]) soll bewirken, daß das CaC_2 sich nicht mehr in Wasser, sondern nur in $NaOH$ löst; s auch ORLOWSKY (*D R. P.* 107 048 [1898]), und anderen Verfahren, die wohl ohne Interesse sind.

Die Verwertung der Carbidstaubrückstände hat früher mehr Sorge gemacht als heute, weil die Entwicklung des C_2H_2 mit Staub sehr oft zu Explosionen führte, und weil das zu feine Carbid schwer verkäuflich war. Heute gibt es völlig sicher arbeitende Apparate zur Vergasung von Staub Dazu kommen die recht rigorosen Bestimmungen über die „Litrigkeit" des Carbides. Seit man weiß, daß Carbid von 260–270 *l*, das nach S. 780 zudem bezüglich des Kraftverbrauchs vorteilhafter in der Herstellung ist, sich für die Kalkstickstoffherstellung besser eignet als das 300litrige, sind die vielen Vorschläge, die Abfälle in käufliche Form zu bringen, vergessen worden. Für den Selbstverbrauch, z. B. zur Herstellung von Acetaldehyd, hat man sich wohl kaum jemals vor der Verwendung solcher Abfälle gescheut, sind sie dafür nicht brauchbar, dann lohnt sich auch keinerlei Verschonerungsversuch, sondern die Ruckkehr in den Carbidofen ist das Richtige.

Fabrikanlage. Einen überall zu empfehlenden Plan einer modernen Carbidfabrik kann man natürlich nicht aufstellen; die Abb 307 soll lediglich ein Beispiel geben, wie man die Fabrik anlegen konnte. Es gibt aber einige Bedingungen, die man unter allen Umstanden erfüllen sollte

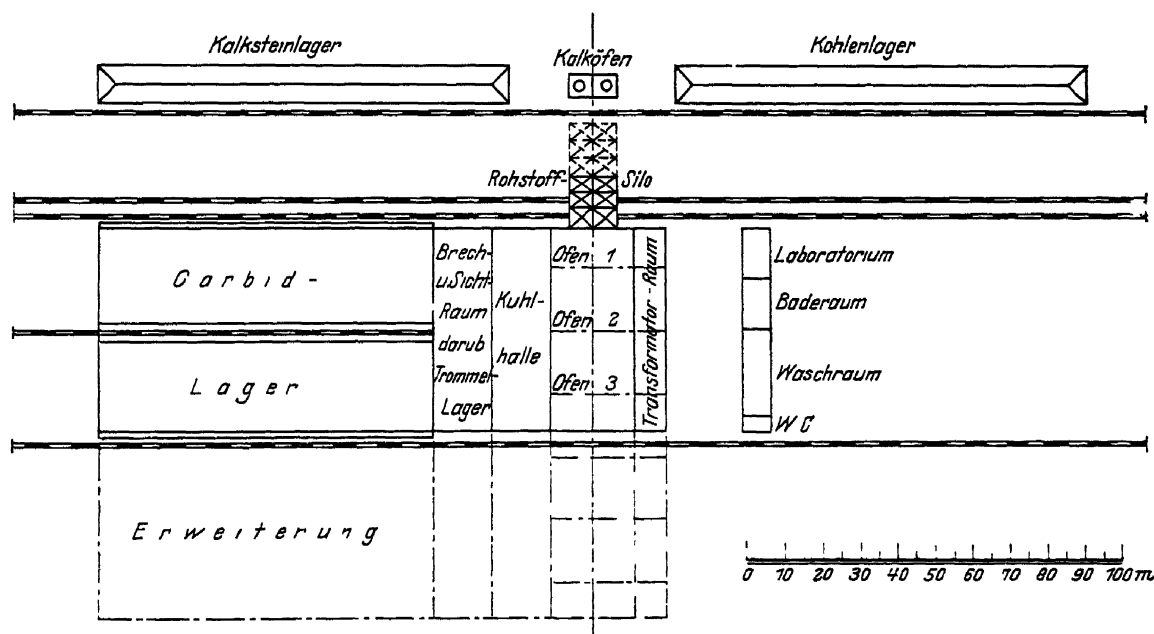



Abb 307 Schema einer Calciumcarbidfabrik

Rohstoffe, im Fabrikationsgang befindliche Zwischenprodukte und Fertigware sollten sich so bewegen, daß sie sich nicht kreuzen. In dieser Beziehung werden bei vielen Anlagen Fehler gemacht, die sich nachher durch erhöhte Arbeitslöhne rächen. Die Gebäude müssen so liegen, daß sich die Anlage ohne Umbauten verdoppeln oder verdreifachen läßt. Die Hauptstränge der Fabrikeisenbahn sollen, wenn das Gelände es zuläßt, die Fabrik auf beiden Seiten an die Landesbahn anschließen, damit sich auch hier ein- und ausfahrende Wagen möglichst wenig kreuzen. Außer zu den Rohstofflagern und der Versandhalle muß die Fabrikbahn zu allen den Stellen führen, zu denen der Transport schwerer Gegenstände in Frage kommt, also zu den Transformatorräumen, Montagehalle, Eisenlager, Werkstatten, die in Abb. 307 nicht gezeichnet sind. Ein weiteres Erfordernis ist viel Platz, mehr womoglich als auf der aus drucktechnischen Gründen etwas kompakt gezeichneten Abb. 307. Der Plan Abb. 307 würde z. B eine Verdopplung der Anlage leicht gestatten. Die Räume müssen so liegen, daß der von den Kalköfen kommende Kalk und die Kohle leicht in den Mischraum zu überführen sind. Die Transformatoren liegen dem Ofen ganz nahe, zwischen ihnen liegt die erhöht aufgestellte Reguliertribüne.

Material- und Energiebilanz. Als erste Orientierung über das, was man an Material und sonstigen Aufwendungen braucht, mag folgende grobe Zusammenstellung dienen. Der Posten „Verschiedenes" umfaßt Löhne, Gehälter, Unterhalt der Apparate und Gebäude, Versicherungen, Steuern, Generalunkosten, jedoch nicht Verzinsung und Amortisation; die für diese Posten angegebenen Prozente sollen andeuten, wieviel ungefähr man dem bis dahin berechneten Preis hinzufügen sollte, um auch diese Ausgabe zu decken, z. B.: 620 *kg* Kohle, 940 *kg* Kalk, 25 *kg* Elektroden, 25% Verschiedenes, 3000 *kWh*, 1000 *kg* Carbid. Im ubrigen vgl. auch die ausfuhrliche Kalkulation bei Calciumcyanamid, die etwas abweichende Zahlen enthalt.

Zwischen den 3000 *kWh*, die man für 1000 *kg* Carbid von 300 *l* C_2H_2 in großen Ofen bei bester Führung braucht, und dem thermochemischen Bedarf der Carbidbildung von 1600 *kWh* liegt immer noch eine merkliche Spanne, so daß man bei der Billigkeit des Produktes sehr genau überlegen muß, wo die Verluste an Energie, aber auch die an Material zu suchen sind. Berechnungen alteren Datums leiden an der Unsicherheit der thermochemischen Daten und an der Ungleichmaßigkeit der Betriebe.

Materialbilanzen haben auf Grund jahrelanger Versuche an 4000–5000-*kW*-Ofen neuerdings SCHLÄPFER (Schweizer Chemiker-Ztg **1919**, H. 29/30, *Ztschr Elektrochem* **25**, 409 [1919]), BAUMANN (*Chem-Ztg.* **50**, 630; **51**, 252) und SCHLUMBERGER (*Ztschr angew Chem* **40**, 141 [1927], *Chem-Ztg.* **50**, 926) aufgestellt. Daraus laßt sich folgendes schließen

Von einem gutgehenden großen, etwa 18 000 *kW* aufnehmenden Ofen kann man fur 3000 *kWh* etwa 1000 *kg* Carbid mit 81% CaC_2 erwarten Diesem entspricht stochiometrisch

CaC_2	$3\,C$	CaO	Ca	CO
810	456	708	507	354

Enthalt der Kalk 93% CaO und der Koks 90% C, so braucht man in praxi 940 *kg* Kalk und 620 *kg* Koks sowie 25 *kg* Elektrodenkohle Der Ofen bekommt also 880 *kg* CaO (= 630 *kg* Ca), 560 *kg* C nebst 20 *kg* Elektroden, 100 *kg* Verunreinigungen, der Ofen gibt her 1000 *kg* Carbid mit 810 *kg* CaC_2 (= 507 *kg* Ca + 305 *kg* C), 15 *kg* darin geloste Kohle und 130 *kg* gelostes CaO (= 93 *kg* Ca), ferner 355 *kg* CO (= 152 *kg* C), 25 *kg* Gase (N_2, H_2, O_2, S u. s w), aus der Elektrode 48 *kg* CO (= 20 *kg* C), ferner Schlacken, Flugstaub, Kohlenstaub

Vom Ca fehlen also 30 *kg*, vom C etwa 100 *kg* Verdampft das Ca in elementarer Form, wie BAUMANN meint, so ist Kalk reduziert worden, wozu er 10 *kg* C brauchte, Fe und Si, die als $FeSi$ im Carbid und in der Ofensau gefunden werden, brauchen zur Reduktion auch etwa 20 *kg*, ferner wird die Feuchtigkeit zu Wassergas zersetzt, wie man an dem H_2 in den Abgasen sieht. Im ubrigen soll man derartigen Berechnungen nicht zu großes Gewicht geben, denn die Bedingungen, von denen die Verluste stark abhangen, wechseln in dem Betriebe einer Fabrik fortwahrend, mehr noch, wenn man den Betrieb verschiedener Fabriken vergleicht So brauchte der Betrieb, nach dem SCHLÄPFER seine Aufstellung machte, nur 600 *kg* Kohle zu 86% C, wobei ein Verlust von nur 25 *kg* C herauskommt

Die Literaturangaben uber die Zusammensetzung der abziehenden Gase gehen stark auseinander BINGHAM (The Manufacture of Carbide of Calcium) fand 0% CO_2, 65,8% CO, 30,9% H_2,

2% CH_4, 1,3% N_2 Nach SCHLAPFER kommt es bei offenen Ofen sehr darauf an, wo die Probe genommen wird, er nahm sie z B etwa 5 *cm* unter der Beschickungsoberflache in 15, 30 und 50 *cm* Entfernung von der Elektrode, sowie 30 *cm* tief und 10 *cm* von der Elektrode, und erhielt

	CO_2	CO	O_2	H_2	CH_4	N_2	Heizwert in *Cal*
5/15	3,1	65,8	2,4	10,8	2 8	9,2	2780
5/30	2,2	27,5	1,6	53,9	4,7	9,7	3050
5/50	15,0	16,5	2,6	56,1	–	9,8	2220
30/10	1,0	84,6	1,3	5,8	–	7,2	2760

Dicht uber der Oberflache und 1 *m* daruber fand sich kein CO mehr, sondern 1,5–2,5% CO_2, 18–19% O_2, Rest N_2. Die Verbrennung der Gase geschieht also schon, bevor sie die Oberflache verlassen, es wird schon unter der Decke sehr viel Luft angesaugt. Deshalb sind die Carbidofengase auch nicht giftig. Heizwert haben sie dann nicht, sie können mit ihren 700° höchstens zum Trocknen dienen. *As* und *P* verbrennen vollig, angebliche Flurschäden durch sie sind also erdichtet SCHLAPFERS Schatzung auf 200 *kg* Flugstaub auf 1000 *kg* Carbid ist sicherlich zu hoch gegriffen.

Die Zusammensetzung des Flugstaubes ist sehr wechselnd, er besteht meist aus CaO und $CaCO_3$ und gegen 10% Kohle Es ist bisher nur gelungen, das Qualmen der Ofen etwas zu mildern, aber nicht Qualm zu vernichten, wiewohl durch Berieselung und besonders durch elektrische Entstaubung (s Elektrofilter) in der Festhaltung der Abgase schon ansehnliche Erfolge erzielt sind Die groberen Teilchen werden zuruckgehalten, und die sind es allein, die in der Nähe der Fabrik Flurschaden anrichten konnen, wenn dort Gemüse oder Futter gebaut ist. Der ganz feine Staub, der sich oft viele Kilometer weit als Schwaden durch die Gegend zieht, richtet keinen Schaden an, er ist nur als Schonheitsfehler zu beklagen, wird sich aber kaum vollig vermeiden lassen

BAUMANNS Versuche geschahen mit völlig staubfreier Charge von 650 *kg* Koks zu 92,8% *C*, 980 *kg* Kalk zu 98,9% CaO und 20 *kg* Elektroden. Das Carbid erhielt im Durchschnitt

85,5% CaC_2, 2,2% *C*, 0,45% MgO, 3,2% SiO_2 8,25% CaO 0,3% *S* 0,2% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$

ist also nach der Abb. 286, S 752, bei etwa 2100° hergestellt worden. Trotz der staubfreien Charge entwichen als Staub etwa 25% des erzeugten Carbides, teils als grobere, durch Cyclone u dgl. leicht abscheidbare Kornchen, teils als nicht faßbarer Rauch. Er findet folgende Verteilung des Materials, wobei er zu einer unwahrscheinlich hohen Staubausbeute kommt·

	Gesamt	Im Carbid	Im Gas	Im Staub
Ca . .	693	593	—	99
O	281	25	256	—
C .	624	343	192	89
Mg .	3	2	—	1
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	2	2	—	—
SiO_2	42	32	—	10
S	3	3	—	—
$N_2 + H_2$	3	—	3	—
	1650	1000	450	200

Energiebilanz. Die Kaufer verlangen Carbid, insoweit es fur die Entwicklung von Acetylen Verwendung finden soll, das 300 *l* C_2H_2 pro 1 *kg* gibt, und die Fabrikation hat sich darauf eingestellt, obwohl solches Carbid nicht das gunstigste bezuglich Energieausbeute ist Man braucht 3–4 *kWh* auf 1 *kg* Carbid von 300 *l*, in großen Ofen neuerdings 3 *kWh*, woraus sich ergibt

1 *kWh* = 330 *g* Carbid = 100 *l* C_2H_2 – 1 *kW*-Tag = 8 *kg* Carbid = 2400 *l* C_2H_2 – 1 *kW*-Jahr = 2900 *kg* Carbid = 87 000 *l* C_2H_2. – 1000 *kg* Carbid brauchen 3000 *kWh* = 125 *kW*-Tage 1000 *l* C_2H_2 = 1,18 *kg* brauchen 3,3 *kg* Carbid und 0,42 *kW*-Tage Fur den Zusammenhang zwischen der Ausbeute pro *kW*-Tag und dem Litergehalt des Produktes gibt Abb 308 ein Bild, das sich aber nicht auf große Ofen ubertragen laßt Auf der Abszisse sind die Kilogramm Kohle eingetragen, die die Charge auf 100 *kg* Kalk enthielt Zu den Zahlen der Ordinate links gehoren die Ausbeuten auf der ausgezogenen Kurve, die KELLER mit einem Ofen von 7500 *Amp* und 30 *V* in *g kW*-Tag erhielt, rechts die Zahlen zur gestrichelten Kurve, Litergehalt des zur Skala links gehorenden Carbides Bei Verwendung reiner Rohstoffe sollte bei 30 *kg* Kohle ein 50%iges Carbid herauskommen, mit 50% CaO; bei 64,2 *kg* Kohlezuschlag mußte der Theorie nach ein Carbid von 100% CaC_2 entstehen, bei großeren Zuschlagen $CaC_2 + C$, also graphithaltiges Carbid Nach den Versuchen erhalt man, wie die Kurven zeigen, mit 60 *C* 100 CaO, Carbid von 290 *l* bei einer Ausbeute von 7 *kg/kW*-Tag, mit 65 *kg* Kohle 300-litriges bei 6,2 *kg/kW*-Tag u s w Die Kurve ergibt bei 50 *C* 100 CaO ein ausgesprochenes Maximum bezuglich der *kW*-Tag-Ausbeute an Acetylen

kg C auf 100 *kg CaO*	40	45	50	55	60	65	70
kg Carbid/*kW*-Tag	9600	9200	8640	7900	7000	6200	4900
Liter C_2H_2/*kg* Carbid	225	250	270	283	290	300	310
/*kW*-Tag .	2160	2300	2330	2230	2030	1860	1570

Qualitativ ahnlich, wenn auch quantitativ etwas anders wird die Sachlage bei großeren Ofen sein Deshalb ist es vorteilhaft, fur den Eigengebrauch Carbid von 250–280 herzustellen, besonders fur die Erzeugung von Kalkstickstoff, fur die sich solches Carbid auch sonst am besten eignet Die Lage des Optimums ist jedoch sicher auch abhangig von den Rohstoffen und der Art der Ofenfuhrung

Abb. 308. Diagramm nach KELLER.

Ausfuhrliche Energiebilanzen sind von verschiedenen Autoren aufgestellt worden COUTAGNE (*Rev Metallurgie* **17**, 540 [1920]) findet den Wirkungsgrad zu 60% fur einen 1000-*kW*-Ofen, 70% fur einen 4000-*kW*-Ofen SCHLAPFER (l. c) berechnet den Verlust eines mit Kalk und Koks beschickten Ofens zu 1,3 10^6 *W. E*, mit Koks und Anthrazit zu 1,58 10^6 MIGUET (Bull Soc. Franç. Electr **6**, II, 53) findet in einem modernen Ofen, der 3250 *kWh* fur 1000 *kg* Carbid braucht, den Wirkungsgrad zu 78% SCHLUMBERGER (*Ztschr angew. Chem* **40**, 142 [1927]) errechnet fur einen 4000-*kW*-Ofen eine Energieausbeute von 64%, von den fehlenden 36% sind 4% Transformatorverluste, 4% Leitungsverluste bis zum Ofen, 25% Strahlung und Warmeleitung, 3% Verdampfung Aus diesen Berechnungen, der Mitteilung von HESS (S. 766) sowie den Angaben von BAUMANN, die von GAL (*Chem-Ztg* **51**, 251 [1927]) korrigiert sind, laßt sich folgendes Bild gewinnen

Man wird unterscheiden zwischen den Verlusten, die bis zum Ofen eintreten, den Strahlungsverlusten mit den Verlusten durch Kuhlwasser, und den Warmemengen, die chemisch oder physikalisch durch den Vorgang im Ofen verbraucht werden Zugrunde legen wir einen Gesamtbedarf von 3000 *kWh* pro 1000 *kg* Carbid von 81% CaC_2 Die Transformatorenverluste durften heute kaum $1^1/_2$% uberschreiten, die sekundaren Leitungsverluste etwa 1% Ein großer Verlust liegt in der Kuhlung von Ofenboden und Elektroden SCHLUMBERGER rechnet fur einen 4000-*kW*-Ofen bei 1000 m^3 Kuhlwasser Tagesquantum mit 15° Temperaturerhohung des Wassers 16%, das sind 16 000 *kWh*, also 16% der Gesamtenergie. Bei einem 18 000-*kW*-Ofen wird der Verbrauch verhaltnismaßig kleiner sein, vielleicht 10%, d h 300 *kWh* fur 1000 *kg* Carbid Als Strahlungsverluste berechnet SCHLUMBERGER fur den Ofenkorper 200 *kWh* pro Tag, fur die Abstichlocher 150, fur die Ofendecke 500 und fur die Elektroden 3000, zusammen 4000 *kWh* fur den 4000-*kW*-Ofen Das mag sich fur den 18 000-*kW*-Ofen auf das Doppelte erhohen, aber kaum auf mehr Bei einer Tagesproduktion von 144 *t* Carbid waren das etwa 50 *kWh* pro 1000 *kg* Nach Abzug dieser Verluste bliebe fur den Vorgang im Ofen 2575 *kWh*, entsprechend etwa 2 200 000 *kg*/*W. E*

Zur Deckung der Warmetonung der Reaktion

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO - 108\ W\ E$$

sind nötig fur 1000 *kg* Carbid = 810 *kg* CaC_2 1 365 000 *W E*, so daß noch 835 000 *W E*. ausgewiesen werden mussen Das deckt sich mit der Frage, wieviel Warme wir außer den 1 360 000 *W E* den Produkten entziehen mußten, um den alten Zustand wiederherzustellen

Der Abstich von 810 *kg* CaC_2 + 150 *kg* CaO + Verunreinigungen lauft mit 1900° aus dem Ofen Die Erstarrungswarme des CaC_2 ist 120 *W. E*/*kg*, die des CaO 180, die spezifischen Warmen sind 0,28 bzw 0,24

Erstarrung		Abkuhlung		Zusammen
CaC_2	CaO	CaC_2	CaO	
397 000	27 000	430 000	65 000	= 620 000

Die obigen Werte der Schmelzwarmen hat SCHLUMBERGER nach der RAOULT-VAN'T HOFFschen Formel aus den Messungen von RUFF und FORSTER (S 752) berechnet

Bei vollig gedecktem Ofen entweichen etwa 370 *kg* CO mit 10–15% anderer Gase, mit einer Temperatur von etwa 700° Setzen wir durchweg $c_p = 0{,}25$, so gibt die Abkuhlung auf 15° die Warme 420 · 0,25 685 = 72 000 *W E* Aus feuchter Mischung entweicht H_2 und mehr CO, diese Wassergasbildung mußte man sowohl bei der Gaswarme berucksichtigen, wie auch ihre Warme-

tönung der der Carbidbildung zuzahlen Rechnen wir mit SCHLUMBERGER noch 70 000 *W E* fur die Vergasung des Staubes, so ergibt sich folgendes Diagramm

Der Ofen wurde demnach etwa 86% der Energie bekommen, von denen etwa 53% fur die Reaktion, etwa 30% fur die Aufwarmung der Beschickung verbraucht werden. Daß diese Aufstellung nur eine durchaus ungefähre sein kann, ist sicher So mußte man den Gang der spezifischen Wärmen mit der Temperatur genauer kennen, das sich abkühlende Carbid wird sich entmischen, einige Prozente gehen fur Wasserverdampfung oder -zersetzung verloren, das Carbid enthält Kohlenstoff und andere Verunreinigungen, deren Einfluß nicht zu fassen ist u s w.

SCHLUMBERGER hat eine Kurve gezeichnet mit der Abhangigkeit der Ausbeute von der Belastung. Durch Extrapolation auf die Ausbeute Null, wo fur die Carbidbildung und die Aufwarmung der Rohstoffe nichts verbraucht wird, findet man den Schnittpunkt mit der Energieachse bei 15–20% der Maximalbelastung, was mit obigen 86% glänzend stimmen würde. Allerdings ist diese Extrapolation noch gewagter als alle obigen Energiebilanzen.

Verwendung. Man kann Calciumcarbid wohl mit Recht den wirksamsten und vielseitigsten Energieakkumulator nennen, den wir haben. Die Reduktionskraft, die ihm innewohnt, ist gewaltig. Die großte Menge des Carbides wird wahrscheinlich auch heute noch auf Acetylen (s. d. Bd. **I**, 154) verarbeitet. Wenn auch die stationären Acetylenanlagen für Beleuchtungszwecke nur noch eine untergeordnete Rolle spielen, so wird für transportable, in Bergwerken benutzte Lampen und besonders fur autogene Metallbearbeitung (Bd. **II**, 1) relativ viel Carbid benutzt. Von großer technischer Bedeutung ist dagegen die chemische Verarbeitung des Acetylens auf Acetylenchloride, Bd. **I**, 155, Acetaldehyd, Bd. **I**, 95, dessen Abkommlinge, insbesondere Essigsäure (s. d.) geworden Ein weiteres wichtiges Verwendungsgebiet für Carbid ist der Kalkstickstoff, der ausführlich unter Calciumcyanamid abgehandelt ist. Die Mengen Carbid, die zur Härtung von Stahl an Stelle von Ferromangan und fur sonstige Zwecke (vgl. chemisches Verhalten, Bd. **II**, 755) benutzt werden, spielen nur sehr unbedeutende Rollen.

Analyse. Chemisch reines CaC_2, das aber kein Handelsprodukt ist, enthalt 62,5% *Ca* und 37,5% *C* Technisches enthalt durchschnittlich 82% CaC_2, das fur Calciumcyanamid benutzte noch weniger, und großere Mengen *CaO* N CARO (*Ztschr angew Chem.* 22, 179 [1909]) gibt folgende Zahlen

CaC_2	82,30%	$CaSiO_3$	0,06%	*FeSi*	0,72%
Ca .	1,20%	Ca_3P_2	0,07%	Unbestimmbar	0,80%
CaO	14,60%	*CaS*	0,13%		

Ein Teil der Verunreinigungen geht bei der Zersetzung mit Wasser in das gebildete Acetylen uber (s Bd I, 152), s auch die Analyse von BAUMANN, S. 779

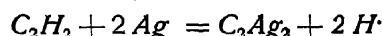
Die Analyse des Calciumcarbides leidet, wenn es sich um die Feststellung des mittleren Litergehaltes großer Posten handelt, an sehr großer Unsicherheit, nicht infolge der ublichen Bestimmungsmethoden, sondern wegen der Unmoglichkeit, eine zuverlassige Durchschnittsprobe zu ziehen Sicher geht man nur dann, wenn man, wie es zeitweise bei franzosischen Acetylenentwicklungsanlagen, z B bei Beleuchtungsanlagen, geschah, die Gesamtausbeute des ganzen Postens feststellt und darnach den Kaufpreis fur das Carbid berechnet Gerade beim Calciumcarbid ist die genommene Durchschnittsprobe, trotz großer Sorgfalt, niemals dem wirklichen Durchschnitt gleich Man tragt dem Rechnung dadurch, daß man bei der Verrechnung Schwankungen von 3–5% der Vergleichsanalysen zulaßt, es kommen aber Schwankungen von 20% vor. Das Carbid ist stets ungleichmaßig in bezug auf den Gehalt an *CaO*, was nach den Erorterungen von S 779 zu verstehen ist, doch weit großere Fehler entstehen durch eingeschlossene Metallbrocken oder -pulver, die nach ausgedehnten Massenversuchen von DANNEEL sehr oft in der gleichen sorgfaltig eingeengten Probe um 10% und mehr schwanken konnen Man muß sich damit abfinden Immerhin ist eine von FINKENER vorgeschlagene und von HINRICHSEN und ROTHE (*Mitt Materialpruf Amt Berlin-Dahlem* 24, 301 [1906]) geprufte Methode zu empfehlen Man zerkleinert eine großere Probe im Eisenmorser und siebt durch 3 Siebe verschiedener Maschenweite Aus den vier erhaltenen Korngroßen nimmt man die Endprobe, wobei vorteilhafterweise noch besondere Regeln zu befolgen sind COULSON-SMITH (*Chem Trade Journ* **1925**, 723) empfiehlt starkes Zerkleinern, doch muß das wegen der Zersetzung schnell durchgefuhrt werden.

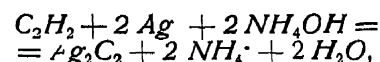
Die Bestimmungsmethode von LUNGE und CEDERKREUTZ (*Ztschr angew. Chem.* **10**, 651 [1897]) ist im Laufe der Zeit zu der in Abb 309 dargestellten Ausfuhrungsform ausgebildet worden, die sich ihrer Einfachheit wegen besonders zur Betriebskontrolle eignet. Das Carbid, etwa 300—400 *g*, wird langsam in einen halb mit Wasser gefullten Acetylenentwickler *a* durch das Einfullrohr mittels eines dickwandigen Schlauches aus der Blechflasche *B* eingetragen Das Gas gelangt durch eine Waschflasche *W* in den Gasmesser *G*, dessen Einsatz es hebt Alles Wasser muß man wegen der Wasserloslichkeit des C_2H_2 vorher mit dem Gase sattigen; besser noch nimmt man Kochsalzlosung, in der sich das Gas wenig lost. Ist die Entwicklung beendet, so stellt man mittels der Kurbel *K* den Einsatz so ein, daß der Gasdruck in ihm gleich dem der Atmosphare ist, wozu das Manometer oben als Indicator dient Das an einer am Gasometer befestigten Skala abgelesene Gasvolumen wird naturlich auf 0° und 760 *mm* umgerechnet

Im Carbid findet man außer CaC_2 und CaO noch Si in Form von $CaSi_2$ und $FeSi$, ferner 1—2% Kohlenstoff und als schadliche Beigabe $^1/_{10}$ – $^1/_{100}$% P und S, meist als CaS und Ca_3P_2 Beide vergasen bei der C_2H_2-Entwicklung. Man kann das PH_3 mit Natriumhypochlorit abfangen, ebenso den großten Teil des S, auch Chlorkalkbrei ist geeignet Man findet aber nach HINRICHSEN (*Mitt. Materialpruf. Amt Berlin-Dahlem* **25**, 110 [1907]) mit dem Verfahren zu wenig P, weil dieser außer als PH_3 auch in Form organischer Verbindungen im Gase ist, die vom Hypochlorit nicht zersetzt werden. Sicherer ist eine von LIDHOLM (*Ztschr. angew. Chem* **17**, 1452 [1904]) ausgearbeitete Methode, die auf der Verbrennung des Acetylens mit Auffangen der Verbrennungsgase beruht Man gibt 10 *g* CaC_2 in 30 cm^3 Alkohol und laßt langsam 30 cm^3 Wasser zutropfen, darauf wird Salzsaure zugegeben und schließlich gekocht. Die ganze Apparatur wird vorher mit H_2 gefulllt. Die entweichenden Gase werden in einem sehr kleinen Brenner verbrannt und die Verbrennungsgase durch Absorptionsflaschen gesaugt. Man muß alle hinter dem Brenner liegenden Apparatenteile ausspulen und das Spülwasser auf Phosphor untersuchen

Abb 309
Acetylenentwickler fur die Carbidanalyse.

Eine genauere Analysenmethode mittels *Ag* findet man bei YEE und KRASE (*Journ. Amer chem. Soc* **46**, 1389 [1924]), die sich grundet auf die Reaktion

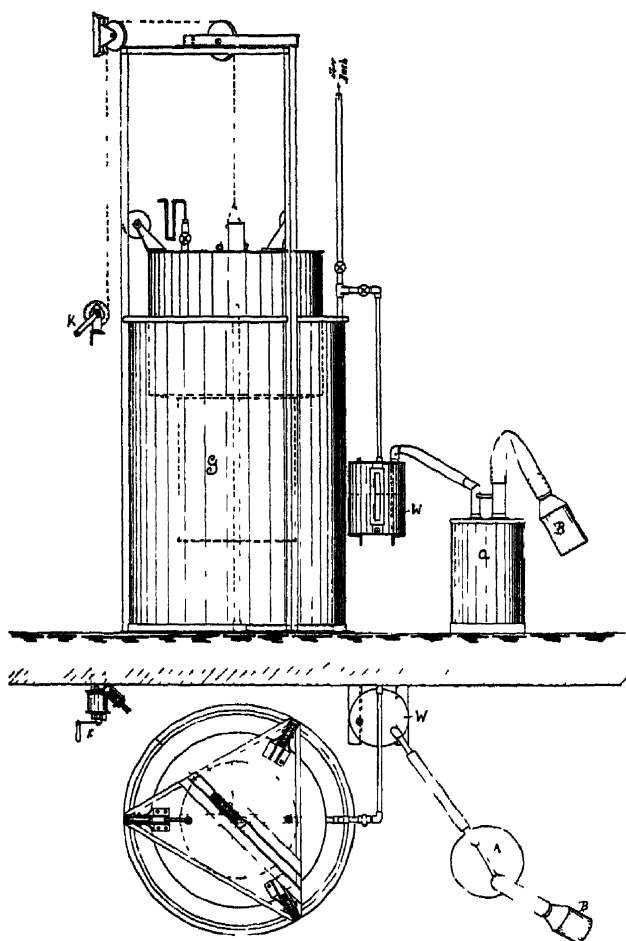
$$C_2H_2 + 2\,Ag = C_2Ag_2 + 2\,H^{\cdot}$$

in salpetersaurer Losung, in der man den Umsatz durch Bestimmung des *H*-Ions erkennen kann Eine zweite brauchbare Reaktion ist:

$$C_2H_2 + 2\,Ag + 2\,NH_4OH = \\ = Ag_2C_2 + 2\,NH_4^{\cdot} + 2\,H_2O,$$

worin der Uberschuß vom *Ag*-Ion nach der Reaktion bestimmt wird Etwas Sulfid im Carbid stort nicht, wohl aber Phosphorsaure

Einen kleinen Apparat zur Prufung des Gasgehaltes des Carbids fur etwa 20 *g*, aus Glas gefertigt, beschreibt VON DRAHTEN (*Chem - Ztg* 45, 447 [1921]); er ware wohl brauchbar, doch wird der Fehler der Probenahme großer, je weniger CaC_2 vergast wird – PIANTANIDA (*Chem Ztrlbl.* **1923**, II, 74) beschreibt einen Apparat, mittels dessen die Acetylenergiebigkeit des CaC_2 durch den Gewichtsverlust ermittelt wird Der Gedanke von KNAPP, die Reinheit des Produktes aus der der Ausgangsstoffe zu berechnen, hat nicht viel fur sich, denn dabei wird die Ofenfuhrung eine Rolle spielen

Bei der Herstellung von Calciumcyanamid wird das Carbid fein gemahlen Dabei ergab die Analyse vor und nach dem Mahlen große Differenzen, uber 10%, die man als Verluste beim Mahlen in den Kauf nahm DOLCH (*Ztschr Elektrochem.* **32**, 68 [1926]) fand, daß die ubliche Analysenmethode, Eintragen in Wasser, bei Staub, der sehr heftig reagiert, falsche Resultate gibt, da er im Schlamm teerige Bestandteile fand, deren Gehalt an C und H den Verlust aufklarten Bettet man den Staub zwischen Kochsalz ein und tropft langsam gesattigte $NaCl$-Losung zu, so findet man fur Stuckcarbid und den daraus gemahlenen Staub keinen Unterschied mehr

Eine Schnellmethode durch Bestimmung des *spez Gew*, die nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, sich also als Kontrollanalyse zwischen den Abstichen eignet, verdankt man SCHLUMBERGER (*Chem-Ztg* **49**, 913 [1925]) Er fand, daß die Dichte in dem in Betracht kommenden Gebiet linear von der Zusammensetzung CaC_2 CaO abhangt laut Abb 285, S 749 (extrapoliert 2,13 fur CaC_2 und 3,4 fur CaO) Man fullt ein graduiertes Rohr von 3 *mm* ∅, Teilung $^1/_{100}$ cm^3, mit einer Flussigkeit und schuttet das feingepulverte Carbid hinein, entfernt die Luftblaschen durch Stoß und mißt die Volum-

zunahme. Bei genaueren Messungen stellt man die Burette in Flussigkeit von bestimmter Temperatur. Die Methode gestattet auf 2% genaue Ablesungen – das ist der vom ACETYLENVEREIN zugelassene Spielraum – und reicht fur die laufenden Betriebsanalysen

Wirtschaftliches. Gleich nach der Erfindung der Herstellung des Carbides mittels elektrischer Energie aus Kalk und Kohle wurden mit völlig unzureichenden Erfahrungen und unzulässigem Optimismus zahlreiche große Anlagen gebaut. Die Folge war die große Krisis von 1898 bis 1900, an der die kleineren Fabriken zugrunde gingen, die aber den großen die Möglichkeit gab, die mangelnden Erfahrungen und Kenntnisse zu sammeln. Erst von da ab kann von einer normalen Entwicklung der Carbidindustrie gesprochen werden. Daß die Erfindung des Kalkstickstoffs die Ursache zu einem erneuten, ungesund schnellen Aufstieg Anlaß gab, ist wohl dem Ausbruch des Krieges zuzuschreiben. Selbstverständlich hat die Durchbildung der synthetischen Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff in dieser Beziehung der Carbidindustrie starken Abbruch getan, wenn auch vorläufig der Bedarf an Stickstoffdünger immer noch größer ist als die Produktion. Man kann wohl erwarten, daß die Herstellung der Acetylenderivate, Acetaldehyd und Abkömmlinge, besonders der Essigsäure diesen Ausfall mit der Zeit decken und überdecken wird; die Einführung dieser Carbidverwertung ist normal und nicht mit ungesunder Geschwindigkeit verlaufen. Nach dem Kriege trat wiederum, wie zu erwarten war, ein Sinken der Carbidproduktion ein, das einer Krisis verzweifelt ähnlich sah Sie ist jetzt aber zum großen Teil überwunden.

Der Carbidbetrieb hat als großen Vorteil die Möglichkeit, daß er sich leicht der jeweilig verfügbaren Energie anpaßt. Für den Gesamtbetrieb ist es günstig, ihn im Winter mit wenigstens 25% des Sommerbetriebs aufrechtzuerhalten, aber selbst eine vollstandige Wintereinstellung ist durchführbar. Zudem ist der Ofen selbst bezüglich der Energiemenge, die er verbraucht, sehr elastisch. Besonders günstig aber ist der Umstand, daß der Konsum die großen Schwingungen nicht mitzumachen braucht, da das Carbid sich leicht stapeln läßt.

Die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Verwendungen des Carbides (s S. 781) ist bei der derzeitigen Einstellung aller Industrie eine reine Preisfrage Es ist vor allem viel daruber diskutiert worden, ob die Erzeugung von Alkohol aus Carbid in wirtschaftlicher Hinsicht vernünftig ist Es gibt daruber ebensoviel Beweisfuhrungsarten fur und wider, wie Interessengemeinschaften, d h. Parteien in Deutschland, u zw. deswegen, weil die Frage nicht vom rein volkswirtschaftlichen Standpunkt, sondern vom Geldwirtschafts- und Interessenstandpunkt behandelt wurde Die Fragestellung sollte lauten ob es fur einen Staat wie Deutschland mit den ihm verfugbaren Naturschatzen, wenn von jeder Arbeitsscheu und Interessenpolitik vollig abgesehen wird, vernunftig ist, d h der Allgemeinheit des Volkes nutzlich, Alkohol aus Carbid zu machen Folgende Tatsachen sind zu beachten 1000 *kg* CaC_2 geben uber Acetaldehyd an Alkohol 520 *kg*; 1000 *kg* CaC_2 binden als Kalkstickstoff 250 *kg* *N*, 1 *kg* *N* erhoht die Produktion von Kartoffeln um 100–150 *kg*, 250 *kg* *N* geben einen Mehrertrag an Kartoffeln von 25–35 *t* Bei 20% Starkegehalt und 8–10% Alkoholausbeute wurde man also mit 1000 *kg* CaC_2 auf dem Umweg uber Kartoffeln im Minimum 2000, im Maximum 3700 *l* Alkohol erhalten Die Ausbeute an Alkohol uber Kartoffeln ist also 4—7mal so groß wie die uber Acetaldehyd

Aus diesen Zahlen hat man hergeleitet, daß die Alkoholherstellung aus Carbid uber Aldehyd ein unverantwortlicher Raubbau an den Kohlenlagern sei Sie sind aber allein nicht maßgebend. Denn der Umweg uber Kartoffeln ist sehr lang, er erfordert viel Menschenarbeit und belegt einen Teil unseres Ackerbodens mit Beschlag Ferner ist der Außenhandel mit Nahrungsmitteln in Deutschland negativ Wurde die Landwirtschaft durchweg Intensivbetrieb machen, so wurde sie mit den Stickstoffmengen, die die deutsche Industrie ihr zur Verfugung stellen kann, unseren Bedarf an Nahrungsmitteln vollig decken und noch daruber hinaus bauen konnen Bis dahin aber sollte man sich sehr wohl uberlegen, ob man die Nahrungsmittelerzeugung durch die Schnapsbrennerei schwachen darf Die Industrie mag selbst fur ihren Alkoholbedarf sorgen

Statistik. Die Welterzeugung von Calciumcarbid soll (*Ztschr angew Chem.* **40**, 569 [1927]) sich, wie folgt, entwickelt haben

1907 .	165 000 *t*	1913	375 000 *t*
1911 .	250 000 *t*	1925	1 000 000 *t*

Deutschland Seine Fabriken sind folgende

A G. FUR STICKSTOFFDUNGER, Koln, mit der Fabrik in Knappsack – BAYERISCHE STICKSTOFFWERKE A. G, Munchen (Berlin), mit der Fabrikation in Trostberg und Piesteritz – CARBIDWERKE WILHELM VOGELSANG M B H, Horst a d Ruhr (Westfalen) – CARBIDFABRIK WYHLEN, G M B H, Wylen (Baden) – ELEKTROCHEMISCHE GESELLSCHAFT M. B H, Hirschfelde (Sachsen)

– GRÄFLICH SCHAFFGOTHSCHE CARBIDFABRIK, Bobreck. — KOHLHAAS & CO., G. M. B. H., Neurod (Westerwald). – LONZAWERKE, G. M. B. H., mit den Fabriken in Waldshut und Spremberg. – MITTELDEUTSCHE STICKSTOFFWERKE, A. G., Piesteritz (Reichswerk), unter der Leitung der BAYERISCHEN STICKSTOFFWERKE. – RHEINISCH-WESTFÄLISCHES ELEKTRIZITÄTSWERK, Knapsack. – DR. ALEXANDER WACKER, G. M. B. H., München. – WIEDE'S CARBIDWERK FREYUNG M. B. H., Freyung v. Wald (Niederbayern).

Deutschlands Produktionsfähigkeit ist 450 000 – 500 000 *t*, seine Ausfuhr betrug 1925 nur 1000 *t*. 1913 war die Fabrikation 30 000 *t*, die Einfuhr 30 000 – 50 000 *t*.

Die Werke in Waldshut, Piesteritz und Trostberg fabrizierten den größten Teil für Kalkstickstoff. Im Jahre 1927 hat sich der Verbrauch von den produzierten 450 000 *t* so eingestellt, daß etwa 300 000 *t* für Kalkstickstoff (s. Calciumcyanamid) verbraucht wurden, 100 000 *t* etwa für die Erzeugung von Acetylen (von dem 90% zu Schweißzwecken dient) und etwa 50 000 *t* für technische Produkte (Acetaldehyd, Butylalkohol, Essigsäure, Acetylenchloride u. s. w.). Im Jahre 1922 verwendeten die deutschen Fabriken etwa eine halbe Milliarde *kWh* für Carbid, von denen etwa nur 350 Millionen *kWh* aus Wasserkraft gewonnen wurden, der Rest aus Braunkohle.

In der Schweiz rührt die Krisis in den Jahren 1920 – 23 daher, daß Deutschland als Konsumland ausfiel und der Transport anderswohin zu teuer wurde. Während des Krieges führte die Schweiz große Mengen nach beiden Seiten hin aus, trotz der hohen Kohlenpreise, die bis zu 300 Franken stiegen. Der Selbstverbrauch, der 1921/22 nur 3000 – 4000 *t* betrug, stieg 1923 auf 24 000 *t*, davon 14 000 *t* für Kalkstickstoff und 6000 *t* auf Acetaldehyd. Die Leistungsfähigkeit der Schweiz beträgt etwa 120 000 *t*.

	1911	1913	1915	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Produktion[1]	30	50	–	90	–	–	14	12	29	46	50	–	–
Ausfuhr . .	–	32	56	76	37	10	10	8	6	16	17	8	12

Frankreich hat z. Z. 21 Carbidfabriken, 60% in den Alpen, 30% in den Pyrenäen. Es verbraucht etwa 110 000 *t* selbst, davon 35% für Schweißzwecke, 15% für Beleuchtung, 10% für die chemische Industrie und 40% für Kalkstickstoff. In den Jahren 1910 – 1918 betrug die Produktion 30 000 – 40 000 *t*.

	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Produktion[1] . . .	38	42	38	45	80	100	–	–	110
Ausfuhr .	–	6	7	8	21	18	18	19	29
Einfuhr	–	5	4	5	14	7	–	–	3

In England ist die Fabrikation völlig eingestellt. Die Einfuhr kommt größtenteils aus Schweden und Norwegen. Sie betrug

1912	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
19	25	17	24	28	36	40	41	34

Schweden exportiert fast nur nach England.

	1910	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Produktion[1] .	21	33	16	28	41	45	–	–	45
Ausfuhr	8	8	6	11	12	14	12	10	12
Verbrauch	12	23	11	19	29	–	–	–	33

In Norwegen beträgt die Fabrikation etwa 70 000 *t*.

	1912	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Ausfuhr	67	62	24	31	17	20	35	30	26	31

Norwegen hat sich während des Krieges von fremdem Geld völlig frei gemacht. Früher ging der Export fast nur nach Deutschland. Seine Leistungsfähigkeit ist etwa 200 000 *t*.

Italien hatte vor dem Kriege 4, nach dem Kriege 17 Carbidfabriken. Der Inlandverbrauch ist etwa 20 000 *t*. Der Auslandshandel ist nicht nennenswert.

Österreich fabriziert nicht, der Verbrauch ist 4000 – 5000 *t*, den gleichen Verbrauch hat Ungarn, wovon etwa 1500 *t* importiert werden.

In Polen werden angeblich 80 000 bis 100 000 *t* fabriziert, die meist auf Kalkstickstoff verarbeitet werden.

In Jugoslawien dürften die drei wichtigsten Fabriken STICKSTOFFABRIK A. G. in Ruse, A. G. FÜR AUSNUTZUNG DER WASSERKRÄFTE VON DALMATIEN und die BOSNISCHE ELEKTRIZITÄTS A. G. in Jajce etwa 35 000 *t* herstellen, von denen 1924 und 1925 je 18 000 *t*, meist nach England, ausgeführt wurden. Die Leistungsfähigkeit dürfte auf 110 000 – 120 000 *t* zu schätzen sein.

Rumänien exportierte 1925 2000 *t* und 1927 1000 *t* Carbid.

Spanien verbraucht die von ihm hergestellten 20 000 *t* selbst.

Canada exportierte von 1923 – 1926 steigend von 10 000 *t* auf 20 000 *t*. Dort laufen drei Werke. Die Fabrikationsmenge ist unbekannt. Argentinien und Chile führen nur ein. Japan hat viel Kapital in seine Fabriken gesteckt. Seine Produktion betrug 1917 schon 110 000 *t*, von denen $^{1}/_{3}$ auf Kalkstickstoff verarbeitet wurde. Die Ausfuhr sank zwischen 1908 und 1922 von 13 000 auf 1500 *t*, der Rückgang ist dem Ausfall der britischen Kolonien als Abnehmer zuzuschreiben.

[1] Produktionszahlen in 1000 *t*, vgl. auch die ausführlichen Angaben in *Chemische Ind.* **49**, 42 ff. [1926]).

Australien fuhrte bis 1909 2000–3000 *t* ein, 1925 2000 *t* und 1927 1600 *t*. Es deckt seinen weiteren Bedarf von 5000 *t* aus dem staatlichen tasmanischen Elektronawerke

Vereinigte Staaten von Amerika produzierten 1927 etwa 150 000 *t* Carbid.

Literatur: J. BAUMANN, Carbidofenbilanz *Chem.-Ztg* **50**, 629; **51**, 251. — BORCHERS, Elektrometallurgie Braunschweig 1896. — BORCHERS, Der elektrische Ofen. Halle 1907 — W CONRAD, Uber die Fortschritte in der Verwendung großer elektrischer Ofen zur Fabrikation von Calciumcarbid. *Stahl u Eisen* **23**, 793 — A HELFENSTEIN, Der elektrische Ofen, in ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie Braunschweig 1910 — HÖNIGSCHMIDT, Carbide und Silicide. Halle 1914. — F. LIEBETANZ, Calciumcarbid und Acetylen 3 Aufl Leipzig 1909 — P SCHLAPFER, Uber Carbidofengase *Ztschr Elektrochem* **25**, 409 [1919] — E SCHLUMBERGER, Energie- und Stoffbilanz moderner Carbid- und Ferrosiliciumofen *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 141 [1927]. — J H VOGEL, Das Acetylen 2 Aufl Leipzig 1923. — J H VOGEL und A SCHULZE-ALTENBURG, Carbid und Acetylen als Ausgangsmaterial fur Produkte der chemischen Industrie Leipzig 1924 — P. WANGEMANN, Die Carbidindustrie, eine kommerzielle Studie. Dresden 1904 — BINGHAM, The Manufacture of Carbide of Calcium

Danneel.